

Differentialkalorimetrie (DSC) bei hohen Drücken
und tiefen Temperaturen
Druckabhängigkeit der Umwandlungsenthalpien und
anderer thermodynamischer Größen von Cyclohexan,
1,3-Dimethyladamantan und 1,3,5-Trimethyladamantan
bis 1500 bar

DISSERTATION
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Dipl.- Phys. Horst Arntz
aus Essen

Referent: Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent: Prof. Dr. G. Findenegg

Bochum Juni 1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0030

Differentialkalorimetrie (DSC) bei hohen Drücken
und tiefen Temperaturen
Druckabhängigkeit der Umwandlungsenthalpien und
anderer thermodynamischer Größen von Cyclohexan,
1,3-Dimethyladamantan und 1,3,5-Trimethyladamantan
bis 1500 bar

DISSERTATION
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Dipl.- Phys. Horst Arntz
aus Essen

Referent: Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent: Prof. Dr. G. Findenegg

Bochum Juni 1980



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	IV
1. Einleitung	1
1.1 Verschiedene Methoden zur Bestimmung kalorischer Größen unter hohen Drücken	4
1.2 DSC-Prinzip	7
2. Aufbau des Tieftemperatur-Hochdruckkalorimeters	12
2.1 Blockdiagramm des Kalorimetersystems	12
2.2 Meßautoklaven	14
2.3 Druckerzeugung und -messung	16
2.4 Thermostatisierung	17
2.5 Hochdruckmeßkopf	21
2.6 Elektrische Durchführungen	25
3. Meßtechnik	28
3.1 Temperaturkalibrierung	28
3.2 Enthalpiekalibrierung	32
3.3 Hochdruckmeßzellen	35
3.4 Reinheitsbestimmung mit Hilfe des DSC-Verfahrens	40
4. Meßergebnisse	43
4.1 Meßsubstanzen	43
4.2 Cyclohexan	44
4.2.1 Umwandlungsenthalpien und Phasendiagramm	44

4.2.2	Berechnung der Umwandlungsvolumina ΔV und -entropien ΔS	51
4.3	1,3-Dimethyladamantan	56
4.3.1	Umwandlungsenthalpien und Phasendiagramm	56
4.3.2	Berechnung der Umwandlungsvolumina ΔV und -entropien ΔS	59
4.4	1,3,5-Trimethyladamantan	62
4.4.1	Umwandlungsenthalpien und Phasendiagramm	62
4.4.2	Berechnung der Umwandlungsvolumina ΔV und -entropien ΔS	65
4.5	Fehlerbetrachtung	68
5.	Diskussion	70
5.1	Vergleich der Ergebnisse von Cyclohexan mit den Messungen anderer Autoren	70
5.2	Modell von Pople und Karasz	75
5.3	Verfahren von Guthrie und McCullough	78
5.4	Vergleich der Meßergebnisse mit berechneten Daten aus der Literatur	80
5.5	Korrelation zwischen ΔS bzw. ΔH und ΔV	86
.		
Anhang		92
Verzeichnis der Lieferfirmen		95
Verzeichnis der Tabellen		96
Verzeichnis der Abbildungen		97
Literaturverzeichnis		99

Zusammenfassung

Es wurde ein Differential-Mikro-Kalorimeter für Tieftemperaturuntersuchungen bei hohen Drücken konstruiert und aufgebaut, das nach dem DSC-Prinzip (Differential-Scanning-Calorimetry) arbeitet. Es ermöglicht die Messungen thermodynamischer Eigenschaften von festen und flüssigen Substanzen über einen weiten Temperatur- und Druckbereich, z.B. zwischen 100 und 450 K bei Normaldruck und zwischen 100 und 300 K bis zu 4 kbar. Für die hier untersuchten Substanzen können die Umwandlungstemperaturen auf ± 1 K und die Phasenumwandlungsenthalpien, weitgehend unabhängig vom Absolutwert, auf $\pm 3\%$ genau bestimmt werden. Die Proben, deren Gewicht ca. 50 mg beträgt, sind in gasdichten Meßzellen eingeschlossen, die einen inneren Standard, hier Quecksilber, enthalten.

Mit diesem Hochdruck-Kalorimeter wurden die Umwandlungstemperaturen und Phasenumwandlungsenthalpien der plastischen Kristalle Cyclohexan (C_6H_{12}) bis 1500 bar, 1,3-Dimethyladamantan ($C_{12}H_{20}$) bis 1250 bar und 1,3,5-Trimethyladamantan ($C_{13}H_{22}$) bis 1100 bar bestimmt. Eine Übersicht der gemessenen Werte befindet sich in Tabelle 3 (Cyclohexan), Tabelle 5 (1,3-Dimethyladamantan) und Tabelle 7 (1,3,5-Trimethyladamantan).

Beim Cyclohexan konnte die neue Hochdruckphase s_{III} , die von Würflinger gefunden wurde, bestätigt werden. Der Tripelpunkt, an dem die drei festen Phasen s_I , s_{II} und s_{III} koexistieren, liegt bei ca. 200 bar und 191 K. Die Enthalpien der Fest-Fest

Umwandlungen von Cyclohexan steigen mit dem Druck entlang der jeweiligen Koexistenzkurve leicht an (Phasenumwandlung $s_{II} \rightarrow s_{III}$ von $1,16 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 270 bar auf $1,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 1500 bar und Phasenumwandlung $s_{III} \rightarrow s_I$ von $5,69 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 270 bar auf $6,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 1500 bar).

Für die substituierten Adamantane existiert nur ein kleiner Temperaturbereich von ca. 20 K für die orientierungsmäßig ungeordnete plastische Phase s_I . Während beim 1,3-Dimethyladamantan die Schmelzenthalpie von $0,94 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei Normaldruck auf $1,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 800 bar ansteigt, nimmt die Enthalpie der Fest-Fest Umwandlung von $7,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei Normaldruck auf $6,77 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 1200 bar ab, in Analogie mit den Ergebnissen von 1,3,5-Trimethyladamantan, bei der die Fest-Fest Umwandlungsenthalpie im Druckbereich von 1 bis 1100 bar von $7,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf $6,90 \text{ kJ mol}^{-1}$ abnimmt. Bei dieser Substanz bleibt allerdings die Schmelzenthalpie von $1,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ in Abhängigkeit vom Druck im wesentlichen konstant.

Aus den gemessenen Daten wurden die Umwandlungsentropien ΔS und die Volumenänderungen ΔV bei den Phasenübergängen in Abhängigkeit vom Druck entlang der jeweiligen Koexistenzkurve berechnet. Für die Fest-Fest Umwandlungen nehmen sowohl die ΔS -Werte als auch die ΔV -Werte mit steigendem Druck ab, während sie für die Fest-Flüssig Übergänge nahezu druckunabhängig sind. Eine Zusammenfassung der Berechnungen findet sich in Tabelle 4 (Cyclohexan), Tabelle 6 (1,3-Dimethyladamantan) und Tabelle 8 (1,3,5-Trimethyladamantan).

Für 1,3-Dimethyladamantan und 1,3,5-Trimethyladamantan sind die Steigungen der $T(p)$ Kurven für die Schmelzumwandlung sowie für die Fest-Fest Umwandlung nahezu gleich. Dies deutet auf eine Korrelation zwischen der Volumenänderung bei der Umwandlung ΔV und der Entropieänderung ΔS bzw. der Enthalpieänderung ΔH hin.

Die experimentellen Daten werden anhand einiger in der Literatur vorhandenen Interpretationsversuche für Ordnungs-Unordnungsübergänge diskutiert, die zum Teil empirische Zusammenhänge zwischen der Umwandlungsentropie und der Molekülform sowie über den Temperaturbereich der plastischen Phase herstellen.

1. Einleitung

Während zur Bestimmung kalorischer Zustandsgrößen, z.B. Wärmekapazitäten C_p und Phasenumwandlungsenthalpien ΔH , bei Normaldruck bereits zahlreiche kalorimetrische Präzisionsmessungen durchgeführt wurden, existieren solche Meßdaten bei hohen Drücken kaum. Hingegen gibt es eine große Zahl von Untersuchungen zu PVT-Daten und thermischen Zustandsgleichungen unter hohen Drücken. Über die kalorische Zustandsgleichung ist bei Hochdruck relativ wenig bekannt, da kalorimetrische Messungen bei hohen Drücken auf Schwierigkeiten stoßen. Hauptschwierigkeiten bei der direkten Messung kalorischer Größen unter hohen Drücken sind meistens die hohe Wärmekapazität der druckfesten Meßautoklaven im Vergleich zu den Meßsubstanzen und zum anderen die starke Zunahme der Wärmeleitfähigkeiten der druckübertragenden Medien.

Daher wurde die Druckabhängigkeit kalorischer Größen bisher meistens nur aus sehr genauen PVT-Daten abgeleitet. So gilt z.B.:

$$(\partial S / \partial p)_T = - (\partial V / \partial T)_p, \quad (1)$$

$$(\partial H / \partial p)_T = V - T (\partial V / \partial T)_p, \quad (2)$$

$$(\partial G / \partial p)_T = V, \quad (3)$$

$$(\partial C_p / \partial p)_T = - T (\partial^2 V / \partial T^2)_p. \quad (4)$$

Da in den Formeln (1) - (4) erste und höhere Ableitungen des Volumens nach der Temperatur auftreten, muß eine für die Druckabhängigkeit kalorischer Größen benutzte thermische Zustandsgleichung außerordentlich genau sein. Es kommt hinzu, daß die Temperaturabhängigkeit des Volumens bei kondensierten Phasen sehr klein und daher nur mit beschränkter Genauigkeit erfaßt werden kann.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein DSC-Hochdruck-Kalorimeter zu entwickeln, das die direkte kalorimetrische Messung von Phasenumwandlungsenthalpien bei hohen Drücken ermöglicht. Hierbei soll insbesondere der interessante Tieftemperaturbereich der plastischen Kristalle, die sich in vieler Hinsicht von gewöhnlichen Kristallen unterscheiden, erschlossen werden. Einige Eigenschaften der plastischen Kristalle werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

- a) Ein von Timmermans (1) verwendetes Kriterium für einen plastischen Kristall lautet, daß die Schmelzentropie kleiner als $5R/2$ sein sollte. Hieraus resultiert auch eine relativ kleine Schmelzenthalpie.
- b) Plastische Kristalle besitzen unterhalb der Schmelztemperatur mindestens eine Fest-Fest Umwandlung, die einen beträchtlichen Anstieg der Unordnung im Gitter verursacht, was sich in einer relativ großen Umwandlungsentropie und -enthalpie widerspiegelt.

- c) Die plastische Phase besitzt eine sehr hohe Symmetrie. Die Mehrzahl der plastischen Kristalle hat ein kubisch flächenzentriertes oder kubisch raumzentriertes Gitter.
- d) Die Moleküle, die einen plastischen Kristall bilden, sind im allgemeinen globular, wobei die Umkehrung dieses Kriteriums nicht gilt. So bildet der Kohlenwasserstoff Adamantan ($C_{10}H_{16}$) einen plastischen Kristall, während Hexamethylenetetramin ($C_6H_{12}N_4$), das eine ähnliche Molekülform besitzt, wobei die CH_2 Gruppen durch N Gruppen ersetzt werden, keine entsprechende Umwandlung zeigt (2).

Der Unterschied in vielen physikalischen Eigenschaften ist eine Folge der Fähigkeit der Moleküle, in dem plastischen Kristall Rotationsbewegungen auszuführen. Einen Überblick über die verschiedenen Meßmethoden an plastischen Kristallen geben Gray und Winsor (3), Parsonage und Staveley (4) sowie Johari (5).

Aus den in dieser Arbeit gemessenen ΔH -Werten läßt sich die Phasenumwandlungsentropie ΔS und unter zusätzlicher Benutzung der gemessenen Steigung der $T(p)$ Phasengleichgewichtskurven das Phasenumwandlungsvolumen ΔV berechnen. Die Kenntnis von ΔS und ΔV in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ist für eine umfassende thermodynamische Diskussion und besonders für strukturelle Überlegungen bei Phasenumwandlungen von grundsätzlichem Interesse.

1.1 Verschiedene Methoden zur Bestimmung kalorischer Größen unter hohen Drücken

Zur direkten Bestimmung kalorischer Zustandsgrößen bei höheren Drücken wurden bisher folgende Methoden benutzt:

1) Strömungskalorimeter

Strömungskalorimeter (6,7) werden für die Messung der spezifischen Wärmekapazität und der Mischungsenthalpien von flüssigen und gasförmigen Stoffen bis einige hundert bar angewandt. Mit einem Strömungskalorimeter (8) wurden unter anderem auch Joule-Thomson-Koeffizienten (9) bis zu einem Druck von 120 bar gemessen. Bei dieser Methode können nur Messungen an Substanzen durchgeführt werden, die strömen können, und sie ist daher für Festkörper nicht geeignet.

2) Bombenkalorimetrie

Die Meßsubstanz wird unter hohem Druck in einer druckfesten Bombe eingeschlossen, die dann in ein Kalorimeter eingebaut wird. Mit einem Bombenkalorimeter wurde z.B. von Amitin (10) die spezifische Wärmekapazität von Ammoniumchlorid in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß der Druck innerhalb der Probe nur wenig genau bestimmt werden kann. Außerdem sind große Mengen hochreiner Substanz für die Messungen notwendig.

3) Wärmeleitungskalorimeter

Mit Hilfe von Temperatur- und Wärmeleitfähigkeitsmessungen

lassen sich Wärmekapazitäten auch bei hohen Drücken bestimmen. So wurde von Bremer und Nölting (11) die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmen von Silberbromid und Silberjodid im Druckbereich bis 3 kbar gemessen. Bei hohen Drücken untersuchte Dietz (62) die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen. Mit einer Kombination eines Wärmeleitungs-kalorimeters und eines Drop-Kalorimeters (12) wurde die isobare spezifische Enthalpie $\{h(T) - h(298,15 \text{ K})\}$ von wässrigen NaCl-Lösungen bis zu 2 kbar und 1073 K gemessen. Die spezifische Wärme wässriger NaCl-Lösungen bei 1 und 2 kbar wurde von Liphard et al. (63) mit Hilfe der Temperatursprungtechnik bestimmt. Direkte Aussagen über Umwandlungsenthalpien lassen sich mit diesen Methoden allerdings nicht machen.

4) Verschiedene Methoden

Mit einem Zwillingskalorimeter nach Joule (13) wurden thermische Expansionskoeffizienten von Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur und des Druckes über die Kompressionswärme bestimmt. Dieses Verfahren ist allerdings sehr zeitaufwendig.

Bei der Impulskalorimetrie (14) wird ein kurzer Wärmeimpuls durch die Materie geschickt. Aus der räumlichen Verteilung und dem Abklingen der Temperatur mit der Zeit lassen sich Rückschlüsse auf Wärmekapazitäten ziehen.

5) Differential-Thermoanalyse (DTA)

Bei der DTA, die auch zu den Wärmeleitungskalorimetern gerechnet werden kann (65), wird während des Aufheizens die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Probe und einer Referenzsubstanz als Funktion der Zeit registriert. Bei thermischen Effekten in der Probe treten in der $\Delta T(t)$ -Kurve Peaks auf, aus deren Flächen sich die entsprechenden Enthalpieänderungen ΔH bestimmen lassen:

$$\Delta H = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (5)$$

t_1 : Zeitpunkt vor der Umwandlung

t_2 : Zeitpunkt nach der Umwandlung

K ist ein Kalibrierfaktor, der sowohl eine Funktion des Druckes p als auch der Temperatur T ist. So verkleinert sich nach Messungen von Spratte (15) die Peakfläche auf etwa den fünften Teil bei DTA-Untersuchungen mit Argon als druckübertragendem Medium für eine Drucksteigerung von 1 auf 2000 bar trotz konstanter Umwandlungsenthalpie. Untersuchungen von Würflinger (16) zeigten, daß sich nur eine mangelhafte Reproduzierbarkeit des Verkleinerungsfaktors ergibt. Daher werden quantitative Aussagen über die Umwandlungsenthalpie mit steigendem Druck zunehmend ungenauer. Der wesentliche Grund für das weitgehende Versagen der DTA bei quantitativen Messungen unter Hochdruck liegt in der starken Zunahme der Wärmeleitfähigkeiten der druckübertragenden Medien.

Kamphausen (17 - 19) konnte zeigen, daß eine quantitative Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpien unter hohen Drücken mit Hilfe des DSC-Prinzips möglich ist. Unter anderem wurden auch die Phasenübergänge einiger flüssiger Kristalle bis zu 2,5 kbar untersucht (20, 21). Die untere Temperaturgrenze dieses Kalorimeters liegt bei 250 K.

Um Hochdruckuntersuchungen im Tieftemperaturbereich zu ermöglichen, ist die Entwicklung eines neuen Kalorimeters notwendig.

1.2 DSC-Prinzip

DSC-Systeme ermöglichen eine direkte Messung kalorischer Größen z.B. von Phasenumwandlungsenthalpien und spezifischen Wärmen. Zwei Probenhalter, einer für die Meßsubstanz und einer für die Referenzsubstanz, bilden das Kernstück des Systems. Die Perkin-Elmer DSC-2 Halter haben die Form zylindrischer Näpfcchen und sind mit je einem Heizelement und einem Temperaturfühler versehen, die als Platinwiderstandsdrähte unter dem Boden eines jeden Näpfcchens übereinander angeordnet sind. Dabei dient der untere Draht als Heizelement und der obere als Temperaturfühler, sie sind durch eine Schicht von Aluminiumoxid elektrisch voneinander isoliert. Abb. 1 zeigt den schematischen Konstruktionsaufbau der Halter (22).

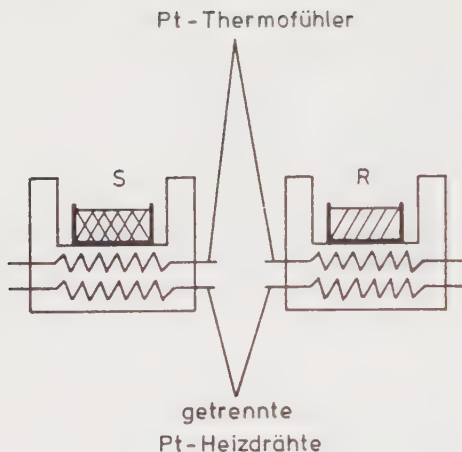


Abb.1 Schema der Halterkonstruktion

S - Probe, R - Referenz

Bei dem DSC-Verfahren werden beide Probenhalter mit der Meß- und der Vergleichsprobe gemeinsam durch getrennte Heizelemente streng linear aufgeheizt oder abgekühlt. Die elektronische Regelung der Halter erfolgt über zwei Steuerkreise (23), Abb. 2. Der erste Steuerkreis dient für die Einstellung der Durchschnittstemperatur. Ein Kontrollsystem mißt die Durchschnittstemperatur der Probenhalter, die den Spannungen an den Fühlern proportional ist, und vergleicht sie mit einer Programmtemperatur. Ein Programmverstärker bewirkt dann die Einstellung des Durchschnittsheizstromes, um das Temperatur-

Abb. 2 Prinzip des Differentialkalorimeters

H - Heizer, F - Temperaturfühler

gleichgewicht herzustellen.

Der zweite Steuerkreis besteht aus dem Differenztemperatur-regler. Findet z.B. in der Probe eine Phasenumwandlung statt, die mit der Absorption oder Freigabe von Energie verbunden ist, ändert sich der Widerstand des Probenfühlers, und das zweite Kontrollsystem mißt die entstandene Spannungsdifferenz zwischen dem Proben- und Vergleichsfühler. Ein Heizleistungs-verstärker bewirkt dann die Lieferung eines differentiellen Heizstroms mit positivem oder negativem Vorzeichen, um die Temperaturdifferenz sofort wieder auf Null zu regeln. Die hierzu notwendige Zusatzheizleistung wird in Abhängigkeit von der Zeit bzw. Temperatur aufgezeichnet. Die Integration der registrierten Peakfläche ergibt direkt die elektrische Energie, die zur Kompensation des thermischen Effektes notwendig ist und der Umwandlungsenthalpie entspricht.

Die Energieaufnahme bzw. -abgabe einer Probe wird vom thermischen Widerstand R_{th} nicht beeinflusst. Die Fläche unter einem DSC-Peak bleibt also stets gleich, auch wenn R_{th} sich ändert. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber der DTA (Differential-Thermoanalyse), die die Temperaturdifferenz ΔT zwischen zwei gleichmäßig zu erwärmenden Proben mißt, wobei ΔT dem thermischen Widerstand proportional ist. Somit ändert sich die Fläche unter einem DTA-Peak, wenn R_{th} sich ändert. Bei DSC-Systemen macht sich eine Änderung von R_{th} nur in der Neigung der Peakflanke bemerkbar. Bei kleinem R_{th} ergeben sich

steile Peaks, bei großem R_{th} hingegen flache Peaks. Die Peakfläche ist unabhängig von den Heiz- oder Kühlraten sowie von der Probengröße und Probengeometrie. Dies wurde anhand eines Metalls und einer organischen Substanz, Indium und Cyclohexan, überprüft (s. Kap. 3.2).

2. Aufbau des Tieftemperatur-Hochdruckkalorimeters

2.1 Blockdiagramm des Kalorimetersystems

Für die Enthalpiebestimmungen unter hohem Druck wurde die in Abb. 3 schematisch wiedergegebene Apparatur konzipiert (29). Das eigentliche Kalorimeter ist nach dem Zwillingsprinzip konstruiert und besteht aus zwei identischen Einzelautoklaven, da die höhere Symmetrie einer solchen Anordnung im Hinblick auf die Hochdruckfestigkeit und auf die Wärmeverteilung sowie aus fertigungstechnischen Gründen für günstig angesehen wurde. Die beiden Hochdruckautoklaven dienen zur Aufnahme des Probenpfännchens S und des Referenzpfännchens R, die von einem DSC-2 Regler I der Firma Perkin-Elmer gesteuert werden.

Einen weiteren Teil der Anlage bildet die Kühlvorrichtung, bestehend aus dem Temperiermantel K, dem Stickstoffvorratsgefäß E sowie einer Dampfblasenpumpe P. Die Dampfblasenpumpe wird von einem Temperaturregler G und einem Temperaturprogrammgeber H gesteuert. Die Druckversorgung umfaßt den Gaskompressor B sowie den Heliumvorrat A, das Manometer C und die Druckmeßdose D, deren Signal in bar von einem Digitalvoltmeter F angezeigt und auf einem Vierkanalschreiber O registriert wird. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt mit Hilfe eines Rechnersystems und besteht aus einem programmierbaren Tischrechner N, einem Interface L und einem Digitalplotter M für die graphische Darstellung der Rechner-

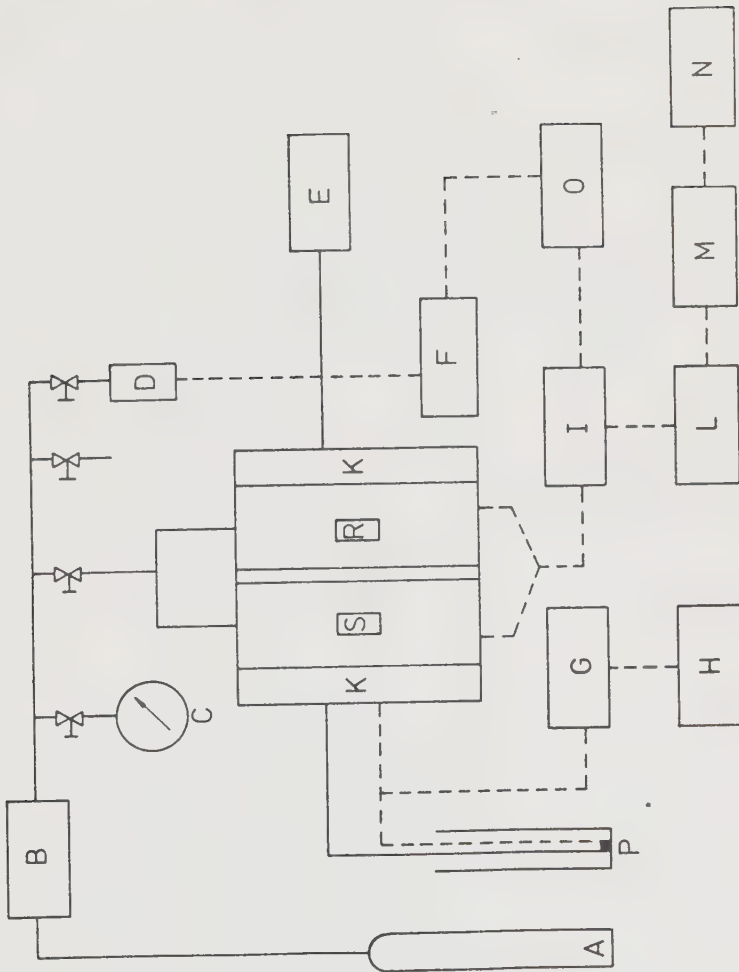


Abb. 3 Blockdiagramm des Kalorimetersystems
(Erläuterungen im Text)

ergebnisse.

2.2 Meßautoklaven

Zum Bau der Autoklaven mußte ein Werkstoff ausgesucht werden, der auch bei tiefen Temperaturen (100 K) noch gute Hochdruckeigenschaften, z.B. eine hohe Fließgrenze $\sigma_{0,2}$ und eine große Zugfestigkeit σ_B aufweist. Eine weitere Bedingung ist eine große Dehnbarkeit der verwendeten Stähle, um einen Sprödbruch zu vermeiden, so daß gelten muß: $\sigma_B \gg \sigma_{0,2}$. Als Werkstoffe für die Hochdruckautoklaven und für die Stempel wurde Amagnit 3974 (L 1) und Inconel 718 (L 2), eine Chrom-Nickel Legierung, gewählt. Die genaue chemische Zusammensetzung sowie einige physikalische Konstanten der beiden Stähle sind im Anhang angegeben. Die Berechnung der Autoklaven erfolgte nach der Gestaltänderungsenergiehypothese nach von Mises (24 - 26).

Die zylindrischen Autoklaven (Abb. 4) aus Amagnit 3974 sind 200 mm lang und haben einen Außendurchmesser von 70 mm sowie eine durchgehende Bohrung von 20 mm Durchmesser. Sie sind an beiden Seiten durch je einen Bridgmanstempel aus Inconel 718 verschlossen. Als Dichtungen werden Teflonringe benutzt. Genau eingepaßte Deltaringe aus Messing hindern das Teflon, entlang des Stempels herauszufließen. Über das Teflon wird ein Druckring aus 17-4 PH gelegt und die Dichtung mit einer Schraube (M 30, 3 mm) mit möglichst großer Vorspannung in den Sitz gedrückt. Diese Vorspannung ist notwendig, da Teflon bei

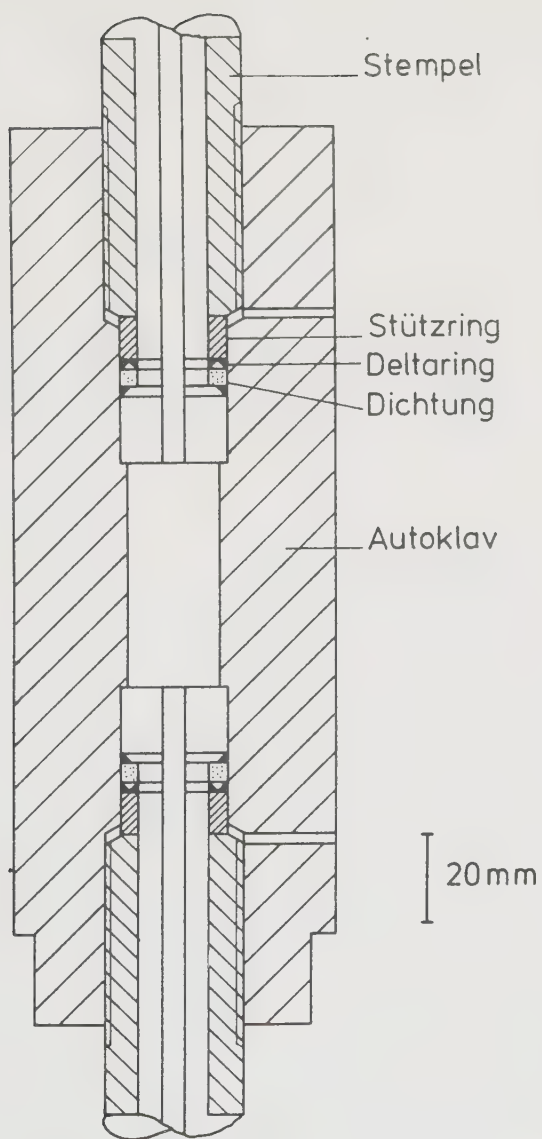


Abb. 4 Meßautoklav

tiefen Temperaturen etwas schrumpft, und somit der Autoklav undicht werden kann. Die oberen Bridgmanstempel, die zum Einsetzen der Meßzellen herausgezogen werden, enthalten eine Bohrung von 4 mm Durchmesser, durch die das Druckgas zugeführt wird. Damit das Herausziehen der Stempel keine Schwierigkeiten bereitet, befindet sich am oberen Ende der Stempel eine Überwurfmutter, die gleichzeitig als Verbindung zwischen der Druckversorgung und dem Autoklaven dient. Der Kapillarananschluß erfolgt mit Hilfe einer Konusdichtung. Die unteren Bridgmanstempel haben eine durchgehende Bohrung von 4,5 mm Durchmesser, durch die die elektrischen Zuleitungen für den Meßkopf geführt werden.

2.3 Druckerzeugung und -messung

Der Druck wird durch einen mit Preßluft getriebenen zweistufigen Gaskompressor (L 3) erzeugt und mit einem Präzisionsmanometer (L 4) mit einem Druckbereich von 1 bis 4000 bar gemessen. Da der Druck in den Autoklaven während einer Messung nicht konstant ist, sondern mit steigender Temperatur zunimmt, dient für die Druckmessung und -überwachung außerdem eine Dehnungsmeßstreifen-Druckmeßdose (L 5) mit einem Meßbereich von 1 bis 4000 bar in Verbindung mit einem analogen Rechenverstärker. Das von dem Druckaufnehmer kommende elektrische Signal wird über den Rechenverstärker, der von der Elektronikwerkstatt der Abteilung Chemie entwickelt wurde, direkt in bar umgerechnet. Der Rechenverstärker ermöglicht auch eine kontinuierliche Registrierung des Druckes auf einem

Vierkanalschreiber (L 6), so daß der Druck während einer Umwandlung genau angegeben werden kann. Die Kalibrierung des verwendeten Präzisionsmanometers sowie der Druckmeßdose wurde mit der Druckwaage des Lehrstuhls durchgeführt. Die Abweichung der Druckmeßdose beträgt bis 600 bar maximal 5 bar, über 600 bar ist die Genauigkeit etwa 2 bar. Die Genauigkeit des Manometers beträgt 0,2% des Skalenendwertes. Der Druck wird durch gereinigtes Helium auf die Meßzellen übertragen. Die verwendeten Kapillaren und Ventile (L 7) sind käufliche Bauteile und für einen maximalen Arbeitsdruck von 4000 bar ausgelegt.

2.4 Thermostatisierung

Zur Temperierung sind beide Autoklaven in einen elliptischen Kupferblock, Abb. 5, eingepaßt, auf dem außen zwei getrennte Kühlspiralen angelötet sind. Auf diese Weise wurden die Autoklaven zunächst durch einen Kryostaten (L 8) mit Hilfe von Kühlsole auf ca. 220 K vorgekühlt. Die weitere Kühlung erfolgte mit Hilfe von flüssigem Stickstoff, der dann durch die zweite Kühlspirale geschickt wurde. Auf diese Weise sollte der Stickstoffverbrauch, der gerade bei der Vorkühlung sehr hoch ist, eingeschränkt werden.

Bei den Messungen wurde aber auf die Kühlung der Autoklaven mit Kühlsole (Kryostat) verzichtet, da sie sich wegen der großen Masse des gesamten Systems als sehr zeitraubend erwies. Statt dessen wurde die Kühleinrichtung etwas modifiziert.

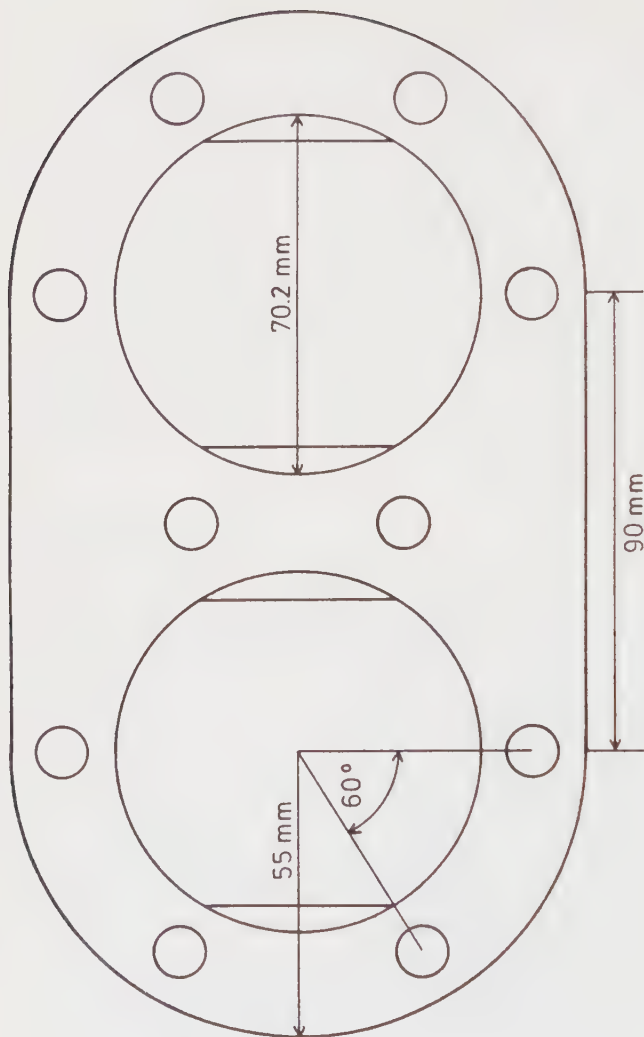


Abb.5 Temperiermantel

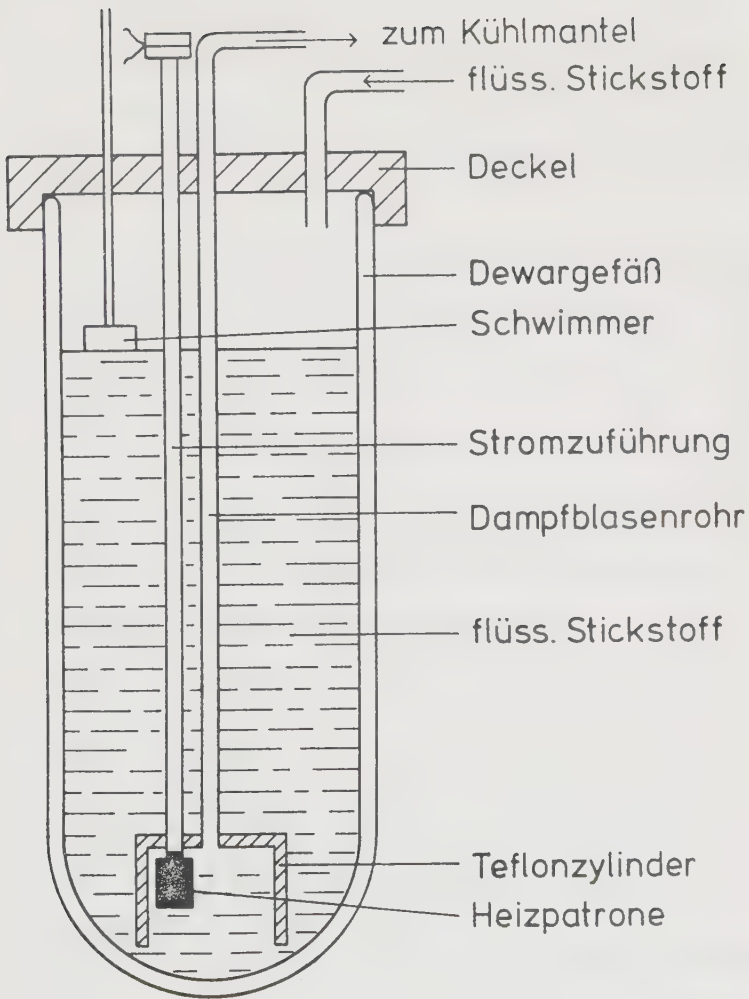


Abb. 6 Dampfblasenpumpe

Durch die äußere Kühlleitung des Temperierblocks wird aus einem Vorratsgefäß (L 9) flüssiger Stickstoff mit Hilfe von Preßluft geleitet; die Feintemperaturregelung erfolgt dann mit einer Dampfblasenpumpe (27, 28), die von einem elektronischen Regler gesteuert wird und dosierte Stickstoffmengen durch die innere Kühlleitung des Temperierblocks schickt.

Die in Abb. 6 dargestellte Dampfblasenpumpe ist in einem Dewargefäß (L 9) von ca. 10 l Inhalt untergebracht. Sie besteht aus einem ca. 70 mm langen Metallrohr, das einen Innendurchmesser von 6 mm hat. Am Boden des Dewargefäßes ist eine Heizpatrone mit einer Heizleistung von 30 Watt (L 10) installiert, über die ein Teflonzylinder gestülpt ist, der oben eine kleine Bohrung für das Metallrohr enthält. Da die Füllhöhe des Dewars wesentlich für die Förderleistung der Pumpe ist, dient als Niveauanzeiger ein Schwimmer mit einem leichten Stab, der aus dem Deckel des Dewars hinausragt und mit verschiedenen Marken versehen ist. Sobald der Temperaturregler Heizimpulse aussendet, d.h., wenn die Temperatur im Kühlmantel einen eingestellten Sollwert überschreitet, strömt ein Gemisch von Dampfblasen und Flüssigkeit durch das Steigrohr und somit in die Kühlspirale des Kupferblocks. Das Einregeln einer bestimmten Temperatur erfolgt über einen in den Kühlmantel eingebauten Pt-100 Widerstand als Temperaturfühler (L 11).

In den Kupferblock sind außerdem 10 axiale Bohrungen auf dem Umfang angebracht, in denen sich Heizpatronen (L 12) befinden. Während einer Messung müssen nämlich beide Autoklaven mit einer bestimmten Heizrate linear aufgeheizt werden. Die Steuerung erfolgt ebenfalls durch den Temperaturregler, der außerdem noch mit einem Temperaturprogrammgeber gekoppelt ist. Auf diese Weise kann der Kupferblock zusammen mit den Autoklaven zwischen 0,1 und 2,5 K pro Minute in 0,1 K Schritten geheizt werden. Die gesamte Heizleistung beträgt ca. 600 Watt. Zur thermischen Isolierung ist der Kupferblock mit einer direkt aufgetragenen ca. 2 cm dicken Schicht aus Polyurethanschaum (L 13) umgeben.

Der Temperaturregler und der Temperaturprogrammgeber wurden von der Elektronikwerkstatt im Hause entwickelt. Die elektrische Verkabelung der Heizpatronen erfolgt in einem Aluminiumstück, das dem Kupferblock angepaßt ist.

2.5 Hochdruckmeßkopf

Abb. 7 zeigt die Einzelheiten eines der beiden Hochdruckmeßköpfe. Hierzu mußten die im Original-Meßkopf des DSC-2 gemeinsam montierten Meßpfännchen getrennt und einzeln eingebaut werden. Der Meßkopf für die Probe (Probenhalter) befindet sich in dem einen Autoklaven, während der Referenzhalter in dem anderen Autoklaven installiert ist und in jeder Hinsicht dem Probenhalter identisch ist. Durch die Trennung beider Meßpfännchen wird jeder gegenseitige Einfluß

ausgeschlossen. Hierdurch konnte das Signal-Rausch-Verhältnis wesentlich verbessert werden.

Die Pfännchen des DSC-2 Meßkopfes haben eine zylindrische Form und bestehen aus einer Platin-Iridium Legierung. Sie sind über ein dünnes Platinröhrchen mit einer ca. 3,5 mm dicken Kupferscheibe von 22 mm Durchmesser verbunden. In den Boden eines jeden Pfännchens sind ein Platin-Heizdraht und ein Platin-Widerstandsthermometer, die durch Aluminiumoxid voneinander elektrisch isoliert sind, übereinander angeordnet. Die elektrischen Zuführungen sind in der Abbildung durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Dieses Meßpfännchen wird nun auf einer Messinghalterung befestigt, die so konstruiert ist, daß sie in die Spitze des unteren Bridgmanstempels geschraubt werden kann. Aus fertigungstechnischen Gründen ist die Kupferscheibe auf einen Durchmesser von 19 mm abgedreht worden.

Ein besonderes Problem tritt unter hohem Druck auf, da die Wärmeleitfähigkeit des druckübertragenden Gases mit zunehmendem Druck stark ansteigt. Während einer Messung werden beide Pfännchen linear und getrennt geheizt. Da die Temperatur der Pfännchen einige Grad (z.B. 2 K) über der Temperatur der Umgebung gehalten werden muß, damit der Temperaturregler einwandfrei arbeitet, erfolgt ein Wärmetransport zur kühleren Autoklavenwand. Insbesondere die Konvektion hat ein starkes Grundrauschen zur Folge, so daß die Zusatzheizleistung, die die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Pfännchen während

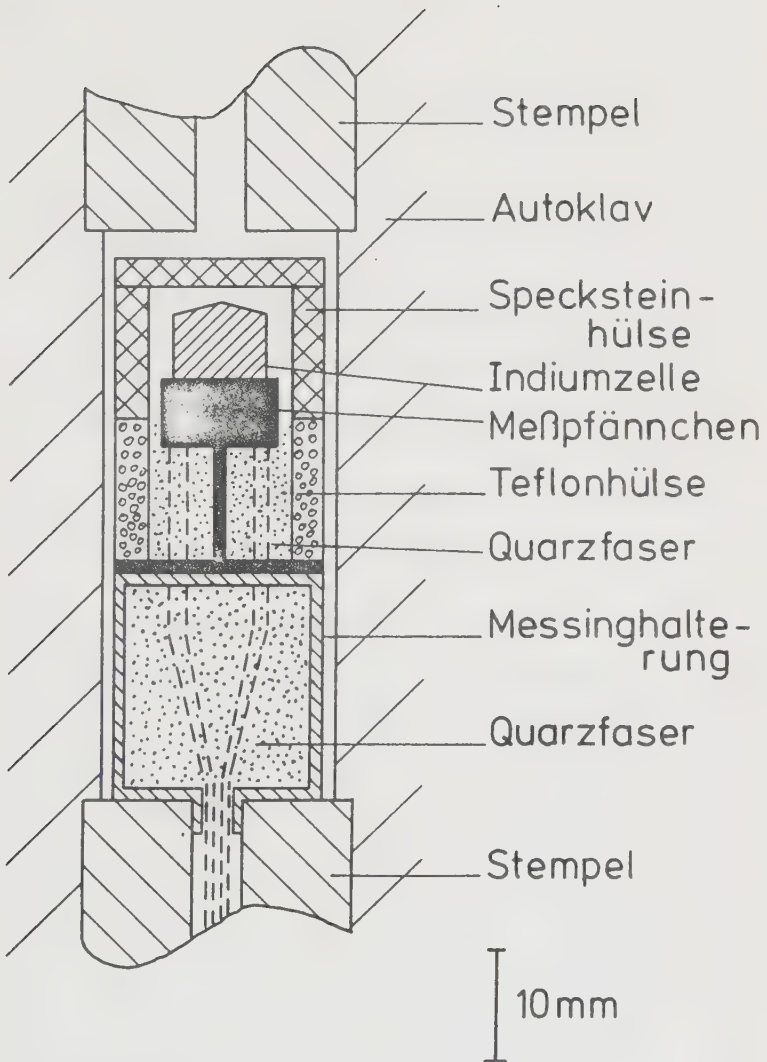


Abb. 7 Hochdruck-DSC-Meßkopf

(Proben- bzw. Referenzhalter)

der Phasenumwandlung auf Null regelt, nicht genau ausgewertet werden kann. Quantitative Werte für die Phasenumwandlungsenthalpien erhält man nur dann, wenn die Konvektion so weit wie möglich unterdrückt wird.

Dies wird durch zwei Maßnahmen erreicht. Das Meß- und Referenzpfännchen ist von einer Teflonhülse umgeben, die zusätzlich mit Quarzfaser ausgestopft ist. Hierdurch werden Gaswirbel weitgehend unterdrückt. Über der Teflonhülse befindet sich eine Isolierhülse aus Speckstein ($3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mit einem Specksteindeckel. Da Speckstein wegen der Brüchigkeit nur sehr schwierig zu bearbeiten ist, wurde nicht die gesamte Isolierhülse aus diesem Material hergestellt. Die Messinghalterung ist ebenfalls mit Quarzfaser ausgestopft und mit zwei Teflonschalen abgedichtet, damit in der gesamten Umgebung des Meßkopfes sich keine Wirbel bilden können. Die Messinghalterung und die Isolierhülsen haben zusammen eine Länge von 48 mm, und der Durchmesser beträgt 19 mm, so daß der zur Verfügung stehende Autoklaveninnenraum nahezu vollständig ausgefüllt ist.

Eine weitere Maßnahme, das Grundrauschen so gering wie möglich zu halten, besteht im Aufheizen des gesamten Temperierblocks. Dieser kann mit der gleichen Heizrate aufgeheizt werden wie der Proben- und Referenzhalter. Unter Hochdruck läßt sich das Kalorimeter also nicht mehr im isoperibolen Scanning-Betrieb einsetzen, bei dem die Temperatur der Umgebung konstant bleibt.

2.6 Elektrische Durchführungen

Durch die unteren Bridgmanstempel werden die elektrischen Zuleitungen für den Meßkopf geführt. Hierbei darf kein elektrischer Kontakt mit den Autoklaven entstehen, und darüber hinaus muß die Bohrung für die Leitungen absolut druckdicht gegen die Außenatmosphäre sein. Wegen des geringen spezifischen Widerstands ρ werden lackisolierte Kupferdrähte mit einem Durchmesser von 0,6 mm verwendet ($\rho = 0,0179 \Omega \text{mm}^2/\text{m}$ bei 293 K). Die gesamte Dichtung ist in einem modifizierten Kupplungsstück eingebaut. Dieses Verbindungsstück enthält eine 20 mm lange Bohrung mit einem Durchmesser von 10 mm, in der die Abdichtung erfolgt. Die Dichtung ist in Abb. 8 dargestellt.

Beim ersten Dichtungsversuch wurde diese Bohrung mit dem Klebstoff Uhu-plus (L 14) gefüllt und bei einer Temperatur von 360 K zwei Stunden ausgehärtet. Bei diesem Prinzip traten allerdings Undichtigkeiten bei ca. 1400 bar auf. Daraufhin wurde eine Kombinationsdichtung aus Teflon und Nylon verwendet; bei hohen Drücken scherte jedoch das Nylon die Kupferdrähte ab.

Das Dichtungsproblem ist nun durch folgende Modifikation gelöst worden: ein 10 mm langer Teflonzylinder wird zwischen zwei 5 mm dicken Messingscheiben durch eine Schraube mit einem Stützring zusammengepreßt. Die Messingscheiben sowie der Teflonzylinder enthalten auf dem Umfang 4 Bohrungen mit

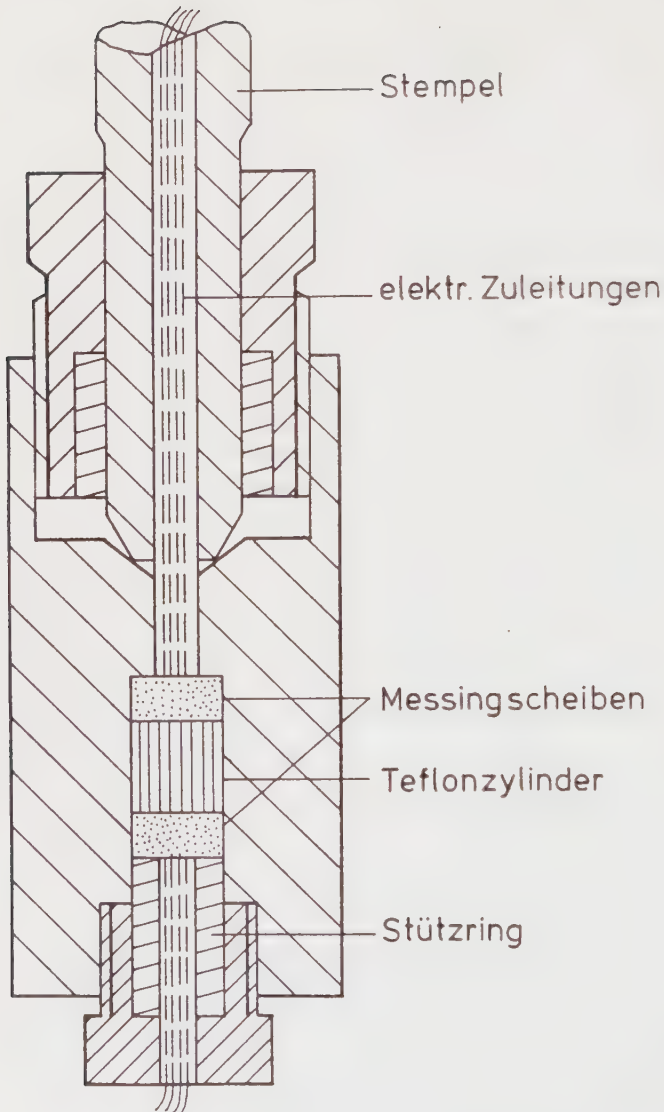


Abb. 8 Kuplungsteil für die Dichtung der elektrischen Durchführungen

mit einem Durchmesser von 0,7 mm für die Leitungen. Die Dichtung erfolgt durch das Fließen des Teflons. Zusätzlich werden die 0,7 mm Bohrungen noch mit dem Klebstoff Cyanolith (L 13) gefüllt. Damit sich die Messingscheibe auf dem Teflonzylinder beim Anziehen der Schraube nicht drehen kann und somit die Drähte abscheren würde, ist eine Nut in das Verbindungsstück und entsprechend in die untere Messingscheibe gefräst, in die ein kleiner Edelstahlstab gesteckt wird. Die Verbindung zwischen dem Bridgmanstempel und der Kupplung erfolgt mit einer Konusdichtung. Die Dichtung wurde bis 3000 bar getestet. Auf diese Weise konnte auf einen Hilfsautoklaven, wie ihn Kamphausen (19) für die elektrischen Hochdruckdurchführungen benutzte, verzichtet werden.

3. Meßtechnik

3.1 Temperaturkalibrierung

Die Kalibrierung der Temperaturskala erfolgt mit hochreinen Substanzen, die bei definierten Temperaturen Phasenumwandlungen zeigen. In dieser Arbeit wird die Schmelztemperatur von Indium (Metall) bei 429,8 K und die Temperatur der Fest-Fest Umwandlung von Cyclopentan (organische Substanz) von der Phase s_{III} nach s_{II} bei 122 K zur Temperaturkalibrierung verwendet. Die Eichung ist mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} durchgeführt worden. Bei einer Heizrate von $0,3 \text{ K min}^{-1}$, die bei Hochdruckmessungen verwendet wurde, ergibt sich eine Verschiebung der Umwandlungstemperatur nach tieferen Temperaturen um ca. 0,5 K. Der Umwandlungspunkt wird als Schnittpunkt der Basislinienverlängerung mit der Geraden längs der Peakflanke definiert. Bei diesem Verfahren ergeben sich reproduzierbare Werte, solange gleiche Meßpfännchen verwendet werden, wie es bei Normaldruck der Fall ist.

Bei der Benutzung dickwandiger Zellen, wie sie für Hochdruckuntersuchungen notwendig sind, wird die Steigung der Peakflanke durch den thermischen Widerstand R_{th} zwischen der Probe und dem Probenhalter beeinflusst. Die Relation zwischen dem Wärmestrom $\dot{Q} = dQ/dt$, dem thermischen Widerstand R_{th} und der Temperaturdifferenz zwischen Probenhalter und der Probe ($T_p - T_s$), läßt sich darstellen durch:

$$R_{th} \, dQ/dt = T_p - T_s . \quad (6)$$

Da bei einer Umwandlung erster Ordnung T_s im wesentlichen konstant ist, gilt für die Differentiation der Proben-temperatur nach der Zeit $dT_s/dt = 0$. Differenzieren von Gleichung (6) ergibt:

$$R_{th} \, d\dot{Q}/dt = dT_p/dt - dT_s/dt . \quad (7)$$

Hieraus resultiert für die Steigung der Peakflanke unter Berücksichtigung konstanter Proben-temperatur bei der Umwandlung:

$$d\dot{Q}/dt = 1/R_{th} \, dT_p/dt . \quad (8)$$

Eine Korrektur für das thermische Nachhinken der Probe bei der Verwendung von Hochdruckmeßzellen ist somit erforderlich. Außerdem ist es möglich, daß sich der thermische Widerstand während einer Messung auf Grund einer Verformung der Meßzelle bei der Phasenumwandlung der Probe ändert. Dies kann einen schlechteren Kontakt des Bodens der Meßzelle zum Probenhalter zur Folge haben, so daß die Meßergebnisse für die Phasenumwandlungstemperaturen nicht genau reproduzierbar sind. Da zudem die Temperatur der Pfännchen durch einen Platinwiderstandsdraht gemessen wird, und der Widerstand des Platins auch druckabhängig ist, erweist sich die Einführung eines inneren Standards als notwendig. Als innerer Standard wurde in dieser Arbeit Quecksilber gewählt, da die $T(p)$ Phasen-

gleichgewichtskurve dieses Metalls sehr genau bekannt ist (30, 31) und im Temperaturbereich der Umwandlungen der hier untersuchten plastischen Kristalle liegt. Abb. 9 gibt die Schmelztemperatur des Quecksilbers als Funktion des Druckes wieder, die nach der Gleichung von Zhokhovskii berechnet wurde (30).

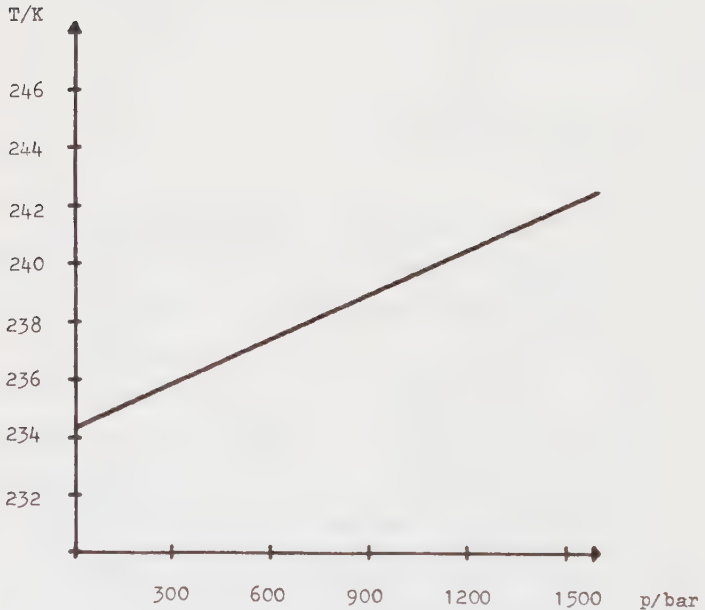


Abb. 9 Schmelztemperatur des Quecksilbers als Funktion des Druckes

Für die Schmelzdruckkurve des Quecksilbers gilt nach Zhokhovskii:

$$\log (p + 37663) = 1,21458 \log T + 1,69765, \quad (9)$$

wobei p in bar und T in K eingesetzt wird.

Die Kontrolle der vom Gerät angezeigten Temperatur wurde anhand der Umwandlungen verschiedener Substanzen (Metalle und organische Substanzen) durchgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Umwandlungstemperaturen

Substanz	Übergang	T/K	T/K (Lit.)	$\delta T/K$
Indium	s $\rightarrow$ l	429,8	429,8 (32)	-
Gallium	s $\rightarrow$ l	303,3	302,9 (33)	+0,4
Quecksilber	s $\rightarrow$ l	234,4	234,3 (34)	+0,1
Heptan	s $\rightarrow$ l	182,6	182,6	-
Octan	s $\rightarrow$ l	217,0	216,4	+0,6
Decan	s $\rightarrow$ l	243,4	243,5	-0,1
Dodecan	s $\rightarrow$ l	263,4	263,6	-0,2
Cyclopentan	s _{III} $\rightarrow$ s _{II}	122,0	122,0 (37)	-
	s _{II} $\rightarrow$ s _I	138,8	138,1 (37)	+0,7
	s _I $\rightarrow$ l	178,9	178,2 (38)	+0,7
Cyclohexan	s _{II} $\rightarrow$ s _I	186,2	186,2 (36)	-
	s _I $\rightarrow$ l	279,7	279,7 (36)	-
p-Nitrotoluol	s $\rightarrow$ l	325,2	324,8 (32)	+0,4

Mit dem Hochdruck DSC-Kalorimeter läßt sich eine Temperaturgenauigkeit von ± 1 K erreichen.

3.2 Enthalpiekalibrierung

a) Normaldruckkalibrierung

Die Kalibrierung der Enthalpie basiert auf der Schmelzenthalpie von hochreinem Indium (99,999%). Eine dünne Scheibe dieses Metalls mit einem Gewicht von etwa 10 mg wurde in einem Aluminiumpfännchen eingekapselt. Die Aufnahme des Schmelzpeaks erfolgte mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} bei einer Empfindlichkeitseinstellung von 5 mcal s^{-1} . Die Peakfläche zwischen Peakstart- und Peakendpunkt wird mit Hilfe eines Rechnersystems integriert, das aus einem programmierbaren Tischrechner (L 15), einem Interface (L 16) und einem Digitalplotter (L15) besteht. Falls der Rechner den Peakstart oder das Peakende nicht richtig erkennt, kann ein neuer Peakstart- bzw. Peakendpunkt eingegeben werden. Anhand der vom Plotter aufgezeichneten Kurve mit entsprechender Basislinie läßt sich die Richtigkeit dieser Punkte überprüfen.

Fünf verschiedene Indiumproben wurden zehnmal zyklisch um den Schmelzpunkt herum aufgenommen und die Schmelzenthalpie jedesmal berechnet. Die Genauigkeit der Meßergebnisse betrug ca. 0,5%. Die Reproduzierbarkeit bei derselben Probe war besser als 0,3%. Die Aufnahme des Schmelzpeaks wurde an Proben mit verschiedenen Einwaagen (10 - 50 mg) bei verschiedenen Heizraten (0,3; 1,3; und $2,5 \text{ K min}^{-1}$) durchgeführt. Auch bei

einer Empfindlichkeitseinstellung von 1 und 2 mcal s⁻¹ zeigte sich, daß die Peakfläche unabhängig von der Heizrate, der Probengröße sowie der Empfindlichkeitseinstellung war, wie man es beim echten DSC-Prinzip erwarten sollte.

Tabelle 2: Umwandlungsenthalpien

Substanz	Übergang	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ (Lit.)
Indium	s → l	3,27	3,27 (32)
Gallium	s → l	5,58	5,586 (33)
Quecksilber	s → l	2,28	2,295 (34)
Heptan	s → l	14,13	14,02
Octan	s → l	20,84	20,74
Decan	s → l	28,94	28,71
Dodecan	s → l	37,02	36,84
Cyclopentan	s _{III} → s _{II}	4,97	4,87 (37)
	s _{II} → s _I	0,35	0,347 (37)
	s _I → l	0,61	0,608 (38)
Cyclohexan	s _{II} → s _I	6,72	6,69 (36)
	s _I → l	2,59	2,63 (36)
p-Nitrotoluol	s → l	52,1	51,6 (32)

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Kalibrierung wurden anschließend die Umwandlungsenthalpien einiger organischer Substanzen wie Heptan, Octan, Decan, Dodecan, Cyclopentan,

Cyclohexan und p-Nitrotoluol sowie der Metalle Indium, Gallium und Quecksilber gemessen, deren Werte aus der Literatur hinreichend genau bekannt sind. Tabelle 2 gibt die gemessenen Umwandlungsenthalpien dieser Substanzen im Vergleich mit den Literaturdaten wieder.

b) Hochdruckkalibrierung

Bei hohen Drücken wird auch beim DSC-Verfahren die der gleichen Umwandlungsenthalpie entsprechende Peakfläche kleiner, im Gegensatz zur DTA (siehe Abschnitt 1.1) jedoch nur um etwa 10% bis 2000 bar. Aus diesem Grund ist auch für die Enthalpiemessung ein innerer Standard notwendig, dessen Umwandlungsenthalpie im zu untersuchenden Druckbereich bekannt sein muß. Als innerer Standard wurde bei den Hochdruckuntersuchungen Quecksilber verwendet, dessen Schmelzenthalpie bis zu hohen Drücken von Bridgman bestimmt wurden (39). Quecksilber ist außerdem gut geeignet, weil es als Metall wegen der guten Wärmeleitung scharfe gut auswertbare Peaks ergibt. Bei hohem Druck muß daher das Verfahren zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpien gegenüber der Normaldruckauswertung etwas modifiziert werden.

Man bestimmt das Verhältnis der Peakflächen des Quecksilberpeaks und des Probenpeaks unter Normaldruck. Anschließend werden die Messungen unter hohen Drücken wiederholt. Berücksichtigt man ferner die Druckunabhängigkeit der Referenzumwandlungsenthalpie (innerer Standard), so ergibt der Quotient von Meßdruckflächenverhältnis zu Normaldruckflächen-

verhältnis, multipliziert mit dem Wert der Normaldruckumwandlungsenthalpie der untersuchten Substanz, den gesuchten Wert der Umwandlungsenthalpie beim Meßdruck.

Auf diese Weise ergibt sich eine etwas schlechtere Reproduzierbarkeit der Peakflächen, da das Rauschen des Meßsignals unter den Bedingungen der Hochdruckmessungen größer als unter Normaldruckbedingungen ist. Die Umwandlungskurven der untersuchten Substanzen wurden bei hohen Drücken meistens mit einer Heizrate von $0,3 \text{ K min}^{-1}$ bei einer Empfindlichkeitseinstellung von 5 mcal s^{-1} aufgenommen. Die langsame Aufheizrate wurde gewählt, um Konvektion innerhalb der Autoklaven weitgehend zu vermeiden. Unter hohen Drücken lassen sich mit Hilfe dieses Verfahrens die Umwandlungsenthalpien mit einer Genauigkeit von 3% bestimmen.

3.3 Hochdruckmeßzellen

Die Verwendung offener Meßzellen, bei denen das druckübertragende Gas direkt auf die Meßsubstanz einwirkt, ist für eine quantitative Bestimmung der Umwandlungsenthalpien nicht möglich, da sich das Druckgas in der zu untersuchenden Substanz löst. Dies hat auch einen Einfluß auf die Umwandlungstemperatur. Würflinger (16) konnte zeigen, daß z.B. die Schmelzdruckkurve von Alkanen bei Benutzung offener Meßzellen zu tieferen Temperaturen verschoben wird, wobei verschiedene Gase einen unterschiedlichen Einfluß zeigen. Es sind daher gasdichte Meßzellen, die den Druck auf die Substanz über-

übertragen können, notwendig.

Abb. 10 a zeigt die Einzelheiten einer Indium-Hochdruckmeßzelle nach Kamphausen (19). Da Indium mit Quecksilber legiert, enthält sie eine Molybdän-Innenzelle mit einem Teflondeckel, um den inneren Standard aufzunehmen. An den Boden der Indiumzelle ist ein von Perkin-Elmer als Meßzelle geliefertes Aluminiumpfännchen angeschmolzen, um den thermischen Kontakt mit dem Probenhalter zu verbessern. Die zu untersuchende Substanz wird flüssig in die Meßzelle eingefüllt und mit einer Rundzange gleichmäßig abgequetscht, so daß die Meßsubstanz blasenfrei und gasdicht eingeschlossen ist. Die eingeschlossene Substanzmenge beträgt etwa 25 mg, die Quecksilbermenge etwa 50 mg. Die Gießform zur Herstellung der Meßzellen ist in (19) beschrieben.

Ein Nachteil dieser Zelle ist die relativ große Wärmeleitstrecke zwischen Probenhalter und Substanz. Zum anderen ragt die hohe Meßzelle über den Rand des Probenhalters hinaus, wodurch ein Temperaturgradient zwischen Zellenboden und Zellen spitze entstehen kann. Zusammen mit der hohen Wärmeleitfähigkeit des druckübertragenden Gases resultiert hieraus eine Abnahme der Peakfläche gegenüber einer bei Normaldruck aufgenommenen Peakfläche. Die Korrektur erfolgt mit Hilfe des in 3.2 beschriebenen Verfahrens.

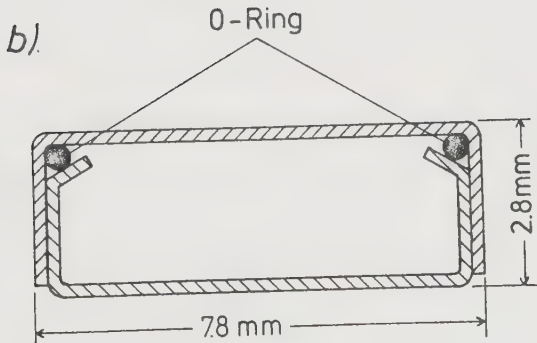
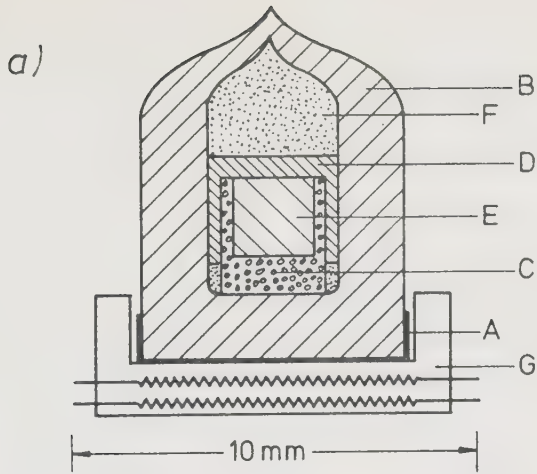


Abb. 10 Meßzellen für die Hochdruckuntersuchungen

- a) Indiumzelle: A - Aluminiumboden, B - Indium,
C - Teflondeckel der Innenzelle, D - Innenzelle,
E - Gallium, F - Meßsubstanz, G - Probenpfännchen
b) Edelstahlzelle

Daher wurde für die Hochdruckuntersuchungen eine andere Meßzelle verwendet, die von Perkin-Elmer unter der Bezeichnung Large Volume Capsule (LVC) geliefert wird. Sie besteht aus einem zylinderförmigen Unterteil und einem entsprechenden Deckel, wobei beide Teile mit einem O-Ring gedichtet werden, Abb. 10 b. Die Zelle hat eine Höhe von 2,8 mm, umfaßt etwa 0,1 ml und wiegt weniger als ein halbes Gramm. Sie ist auf Grund ihrer Abmessungen vollkommen vom Probenhalter umschlossen. In dieser Meßzelle wurden etwa 50 mg der zu untersuchenden Substanz und etwa 80 mg Quecksilber eingewogen. Da die Zellen aus Edelstahl bestehen, erübrigt sich eine Innenzelle für die Aufnahme der Referenzsubstanz (Edelstahl und Quecksilber legieren nicht miteinander). Der Druck wird über den elastischen Deckel auf die Substanz übertragen.

Zur Überprüfung dieser Meßzelle wurde Cyclohexan gewählt, da bei dieser Substanz ab ca. 200 bar und 191 K eine neue Hochdruckphase beobachtet werden kann. Abb. 11 zeigt DSC-Peaks von Cyclohexan und Quecksilber, die bei Normaldruck und bei 1300 bar gemessen wurden. Es sind nur die Fest-Fest Umwandlungen von Cyclohexan ($s_{II} \rightarrow s_I$; $s_{II} \rightarrow s_{III}$; $s_{III} \rightarrow s_I$) sowie der entsprechende Schmelzpeak ($s \rightarrow l$) von Quecksilber gezeigt. Messungen in der Nähe des Tripelpunktes zeigen, daß diese Zelle für Hochdruckmessungen gut geeignet ist. Ein weiterer Vorteil gegenüber der Indiumzelle liegt darin, daß die Substanzmengen genau eingewogen werden können. Messungen mit beiden Zellen ergaben übereinstimmende Ergebnisse.

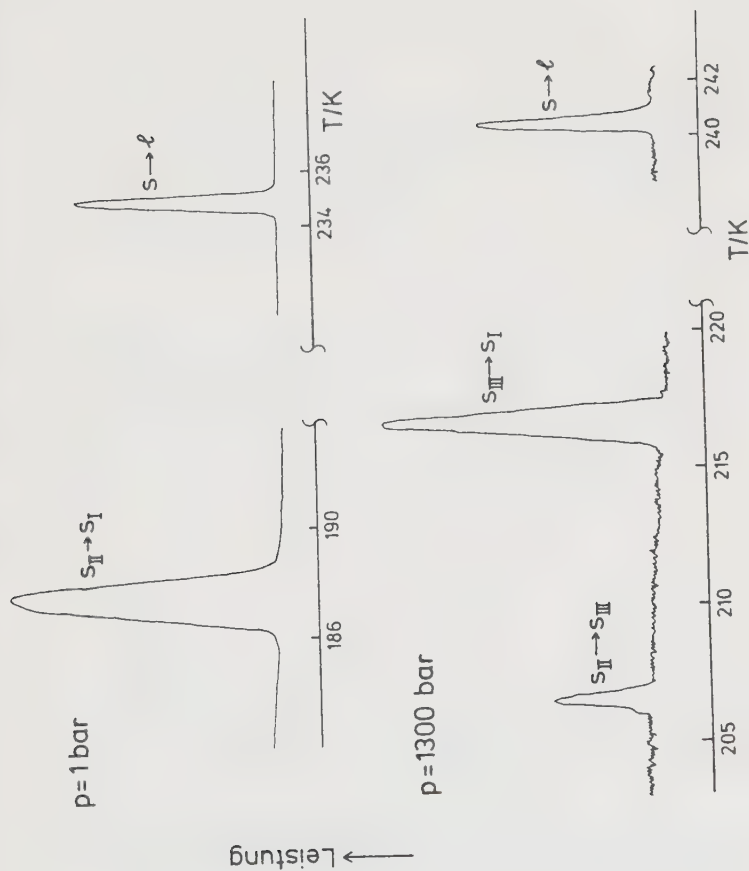


Abb. 11 DSC-Peaks von Cyclohexan ($s_{II} \rightarrow s_I$, $s_{II} \rightarrow s_{III}$, $s_{III} \rightarrow s_I$) und Quecksilber ($s \rightarrow l$)

3.4 Reinheitsbestimmung mit Hilfe des DSC-Verfahrens

Kleine Verunreinigungen bei den in dieser Arbeit untersuchten substituierten Adamantanen zeigen einen deutlichen Einfluß auf die Schmelztemperatur und die Größe der Schmelzenthalpie. Das liegt daran, daß diese plastischen Kristalle eine hohe Schmelztemperatur und eine kleine Schmelzenthalpie besitzen. So führt z.B. beim 1,3-Dimethyladamantan schon ein Molenbruch von $x_2 = 0,01$ an Verunreinigung zu einer Schmelzpunkterniedrigung von etwa 5 K.

Die Gefrierpunktserniedrigung für ideal verdünnte Lösungen läßt sich durch die van't Hoff Gleichung darstellen:

$$\Delta T = T_0 - T = (R T_0^2 / \Delta H) \cdot x_2 = k \cdot x_2 \quad (10)$$

mit $k = R T_0^2 / \Delta H .$

k ist die kryoskopische Konstante, T_0 der Schmelzpunkt der reinen Substanz, ΔH die Schmelzenthalpie, R die universelle Gaskonstante und x_2 der Molenbruch der Verunreinigung.

Die Verunreinigung einer Probe macht sich bei einem DSC-Peak sowohl in der Peakhöhe als auch in der Peakbreite bemerkbar. Bezeichnet man mit f den Bruchteil der gesamten Substanz, der bei der Temperatur T flüssig ist, und sei der Molenbruch der Verunreinigung bei der Temperatur T gleich x_2 , so gilt $x_2 = x_2^* / f$, wobei x_2^* der Molenbruch der Ver-

unreinigung in der ursprünglichen Substanz, d.h. für $f = 1$, ist. Mit Gleichung (10) folgt:

$$T_0 - T = k x_2^* (1/f) . \quad (11)$$

Eine Auftragung von T gegen $1/f$ sollte daher eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich bei bekanntem k die Konzentration der ursprünglichen Verunreinigung x_2^* in der Probe berechnen läßt.

Mit dem DSC-Verfahren (40 - 42) wird die Temperatur an verschiedenen Punkten der Kurve gemessen und aus den entsprechenden Teilflächen des Schmelzpeaks die Anteile bereits geschmolzener Probenmenge f bestimmt (Abb. 12).

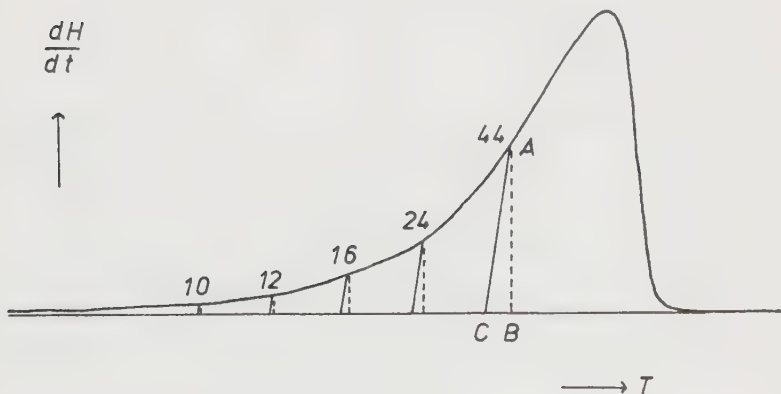


Abb. 12 Bestimmung der Teilflächen eines DSC-Peaks
Zahlen entlang der Peaklinie: % geschmolzene Probe

Durch den Punkt A z.B. legt man eine Gerade, die der Anstiegsflanke eines idealen DSC-Peaks (z.B. bei der Schmelz- umwandlung von hochreinem Indium) entspricht; die zugehörige Temperatur wird bei C abgelesen. Die Fläche bis AB wird anschließend berechnet. Das Verhältnis dieser Fläche zur gesamten Fläche stellt den f-Wert am Punkt A dar.

Diese Methode zur Reinheitsbestimmung kann nur mit Vorsicht angewendet werden, da sie mehreren Voraussetzungen unterliegt:

- 1) Es muß thermodynamisches Gleichgewicht herrschen (dies kann man durch Verwendung kleiner Probenmengen bei einer kleinen Heizrate erreichen),
- 2) die flüssige Phase bildet eine ideale Mischung,
- 3) nur Stoff 1 kristallisiert aus,
- 4) die Schmelzenthalpie ist unabhängig von der Natur der Verunreinigungen.

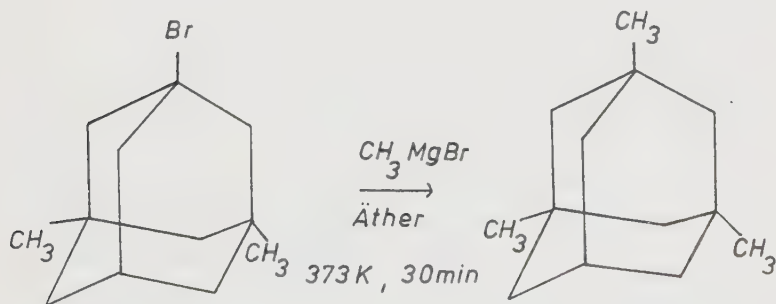
Einen Überblick über die Aussagekraft der Reinheitsbestimmung mit Hilfe des DSC-Verfahrens gibt Marti (43). Danach erhält man eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den tatsächlichen Reinheitswerten nur dann, wenn die Probe nur sehr wenig verunreinigt ist. Zur Überprüfung sollte man daher auch andere Verfahren der Reinheitsbestimmung verwenden.

4. Meßergebnisse

4.1 Meßsubstanzen

Cyclohexan für die Spektroskopie wurde mit einer Reinheit von mindestens 99,7% bezogen (L 17) und gaschromatographisch untersucht. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet; die Substanz wurde jedoch mit Molekularsieb [3 Å, Perlgröße 2 mm] (L 17) getrocknet.

1,3-Dimethyladamantan (99+%) (L 18) wurde mit Hilfe präparativer Gaschromatographie gereinigt. Die Synthese ⁺⁾ von 1,3,5-Trimethyladamantan erfolgte aus 1-Brom-3,5-Dimethyladamantan (L 18) über eine Grignard-Reaktion, beschrieben bei E. Osawa et al. (44).



⁺⁾ Die Synthese sowie die Aufnahme eines Kernresonanzspektrums wurden von Herrn Dr. Klärner und Herrn Wette, Institut für Organische Chemie, durchgeführt.

Als Konstitutionsbeweis für das 1,3,5-Trimethyladamantan wurde ein Kernresonanzspektrum aufgenommen. Die Substanz wurde mit präparativer Gaschromatographie und anschließender Vakuumdestillation gereinigt. Die Reinheit der substituierten Adamantane war besser als 99,8%. Die Reinheit wurde auch mit Hilfe des DSC-Kalorimeters untersucht.

4.2 Cyclohexan

4.2.1 Umwandlungsenthalpien und Phasendiagramm

Das Phasenverhalten von Cyclohexan ist von verschiedenen Autoren untersucht worden. Daher wurde Cyclohexan als Prüfsubstanz für das DSC-Hochdruck-Kalorimeter gewählt. Abb. 13 zeigt Umwandlungspeaks von Cyclohexan bei verschiedenen Drücken, ganz links bei Normaldruck. Gezeigt sind nur die Peaks der Fest-Fest Umwandlungen. Die Peakflächen sind proportional zur Umwandlungsenthalpie, die Peakstartpunkte geben die Umwandlungstemperaturen an.

Während bei Normaldruck nur eine Fest-Fest Umwandlung von der Phase s_{II} nach s_I existiert, tritt oberhalb 200 bar eine zweite Fest-Fest Umwandlung von der Phase s_{II} nach s_{III} auf, bei 270 bar als Doppelpeak zu erkennen. Diese Hochdruckphase s_{III} wurde zuerst von Würflinger (45) gefunden und konnte hiermit bestätigt werden. Bei höheren Drücken sind die Peaks der beiden Fest-Fest Umwandlungen deutlich voneinander ge-

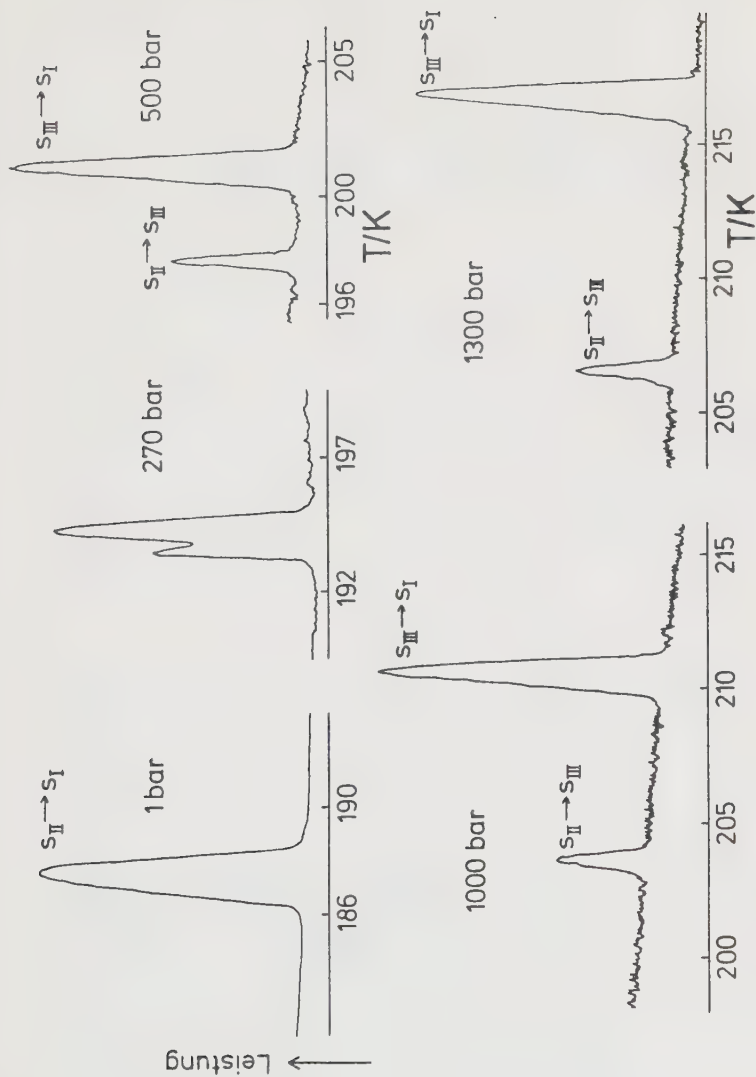


Abb.13 DSC-Peaks von Cyclohexan bei verschiedenen Drücken

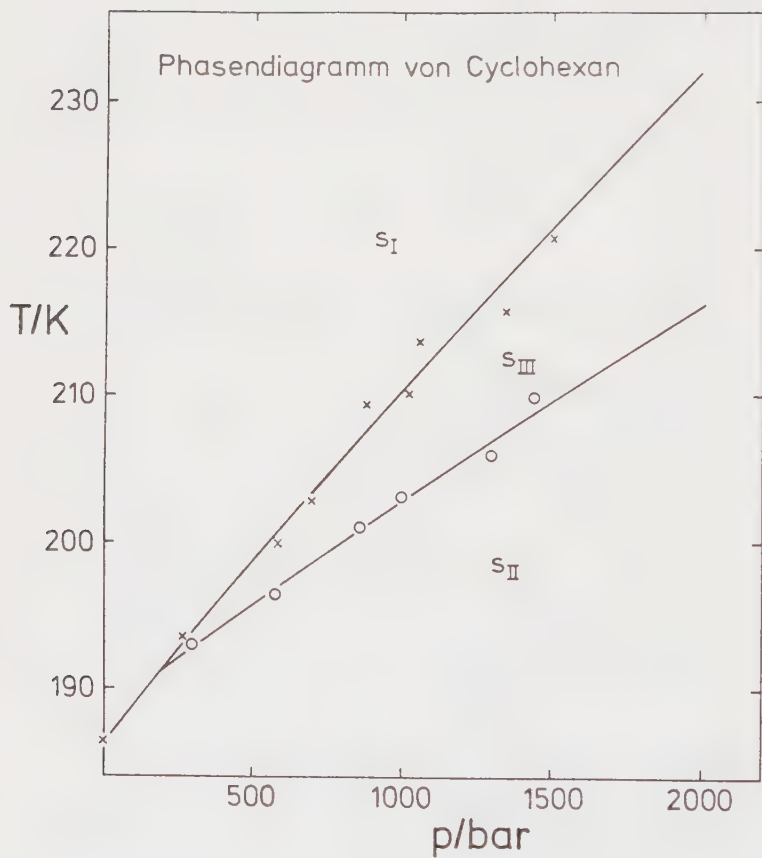


Abb. 14

trennt. Mit steigendem Druck verschieben sich die Umwandlungstemperaturen zu höheren Werten (51).

Abb. 14 zeigt das Phasendiagramm von Cyclohexan ohne Schmelzdruckkurve mit den drei Fest-Fest Umwandlungskurven, die sich am Tripelpunkt treffen, wo die drei festen Phasen im Gleichgewicht nebeneinander existieren; er liegt bei ca. 200 bar und 191 K. Die plastisch kristalline Phase s_I ist bei Atmosphärendruck stabil zwischen 186,2 K und 279,7 K. Die Phasenumwandlung erster Ordnung findet bei 186,2 K statt. Die Schmelzumwandlung erfolgt bei $(279,7 \pm 0,5)$ K mit einer Umwandlungsenthalpie von $2,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Standardabweichung bei einer Anzahl von 12 Messungen: $0,02 \text{ kJ mol}^{-1}$). Nach Röntgenuntersuchungen anderer Autoren (49) ist s_I kubisch flächenzentriert und s_{II} monoklin.

Abb. 15 zeigt die Umwandlungsenthalpien von Cyclohexan entlang der jeweiligen Koexistenzkurven in Abhängigkeit vom Druck. Die Enthalpieänderung der Umwandlung $s_{II} \rightarrow s_{III}$ beträgt ungefähr $1/5$ der entsprechenden Änderung beim Übergang $s_{III} \rightarrow s_I$. Die Summe beider Enthalpien ergibt etwa den Wert der Fest-Fest Umwandlung bei Normaldruck ($6,72 \text{ kJ mol}^{-1}$). Es zeigt sich ein leichter Anstieg bei den Enthalpiewerten mit zunehmendem Druck. Zusätzlich zeigt Abb. 15 die Phasenumwandlungsenthalpie von Quecksilber (Referenzsubstanz) als Funktion des Druckes. Diese Umwandlungsenthalpie ist nahezu unabhängig vom Druck. Die Umwandlungstemperaturen und

Umwandlungsenthalpien als Funktion des Druckes sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die ΔH -Werte lassen sich für weitere Berechnungen durch eine Ausgleichsfunktion darstellen. Dabei ergeben sich für die Umwandlungen im Druckbereich zwischen 200 und 1500 bar folgende Gleichungen:

$$\Delta H(s_{II} \rightarrow s_{III})/\text{kJ mol}^{-1} = 7,38 \cdot 10^{-5} (p/\text{bar}) + 1,14 \quad (12)$$

$$\Delta H(s_{III} \rightarrow s_I)/\text{kJ mol}^{-1} = 2,58 \cdot 10^{-4} (p/\text{bar}) + 5,62 \quad (13)$$

Die Summe beider Umwandlungsenthalpien läßt sich darstellen durch die Funktion:

$$\begin{aligned} & \left\{ \Delta H(s_{II} \rightarrow s_{III}) + \Delta H(s_{III} \rightarrow s_I) \right\} / \text{kJ mol}^{-1} \\ & = 3,32 \cdot 10^{-4} (p/\text{bar}) + 6,76 \quad (14) \end{aligned}$$

Man erhält ΔH in kJ mol^{-1} mit einem Fehler von etwa 3% des jeweiligen Wertes.

Tabelle 3: Phasenumwandlungstemperaturen T und -enthalpien
 ΔH von Cyclohexan als Funktion des Druckes
 entlang der Koexistenzkurven

p/bar	T/K			$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$		
	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_{II} \rightarrow s_{III}$	$s_{III} \rightarrow s_I$	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_{II} \rightarrow s_{III}$	$s_{III} \rightarrow s_I$
1	186,2	-	-	6,72	-	-
75	188,4	-	-	6,78	-	-
140	189,8	-	-	6,74	-	-
270	-	192,2	192,8	-	1,16	5,69
450	-		197,3	-		5,78
500	-		198,7	-		5,76
580	-	196,5		-	1,18	
590	-		200,3	-		5,74
720	-		203,9	-		5,77
910	-	201,6		-	1,19	
925	-		209,2	-		5,85
1010	-	203,0		-	1,21	
1050	-		211,1	-		5,86
1135	-		213,5	-		5,89
1300	-	206,5		-	1,23	
1350	-		217,5	-		5,96
1450	-	209,0		-	1,25	
1510	-		221,4	-		6,05

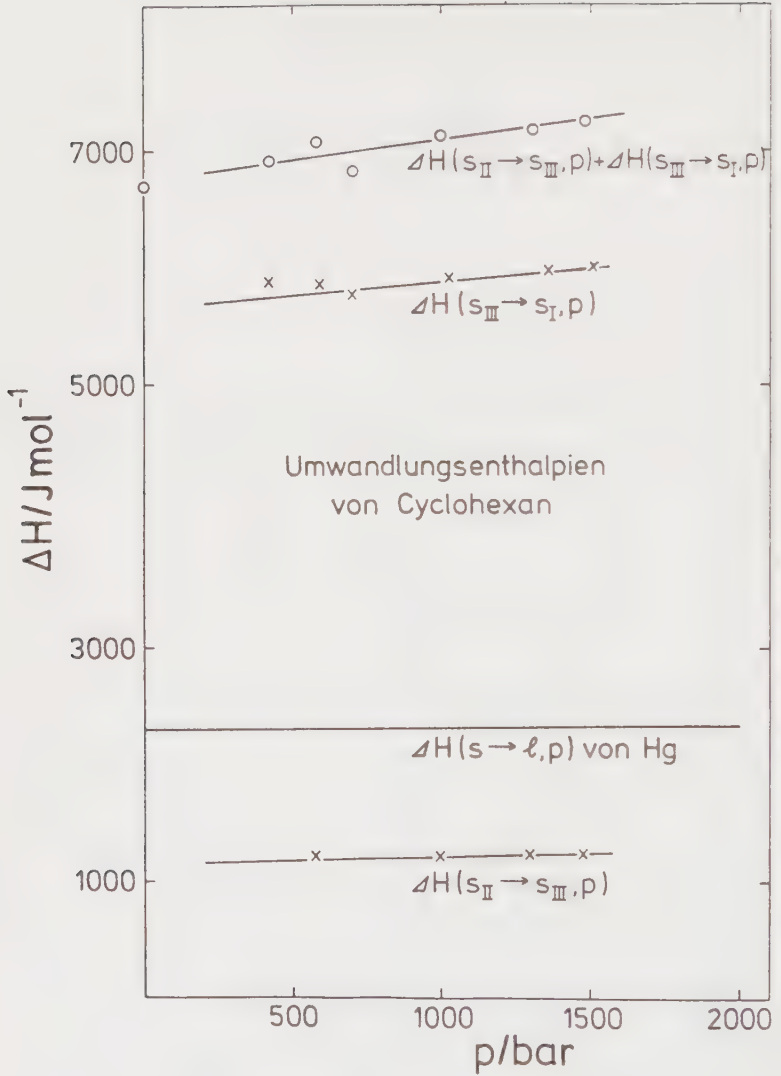


Abb. 15

4.2.2 Berechnung der Umwandlungsvolumina ΔV und -entropien ΔS

Mit Hilfe der verallgemeinerten Gleichung von Clausius-Clapeyron wurde aus den Werten der Umwandlungsenthalpien und den Daten der Koexistenzkurven die Volumenänderungen bei den Umwandlungen in Abhängigkeit vom Druck berechnet. Es gilt:

$$\Delta V = (\Delta H/T) (dp/dT)_{\text{koex}} \quad (15)$$

Der Ausdruck $(dp/dT)_{\text{koex}}$ gibt die Steigung der Koexistenzkurve an. Hierzu wurden die Meßpunkte durch eine Ausgleichsfunktion zweiten Grades dargestellt. Dabei ergeben sich für die Umwandlungen im Druckbereich zwischen 200 und 1500 bar folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} T(s_{\text{II}} \rightarrow s_{\text{III}})/K &= -6,9 \cdot 10^{-7} (p/\text{bar})^2 \\ &+ 1,54 \cdot 10^{-2} (p/\text{bar}) + 188,04 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} T(s_{\text{III}} \rightarrow s_{\text{I}})/K &= -2,23 \cdot 10^{-6} (p/\text{bar})^2 \\ &+ 2,69 \cdot 10^{-2} (p/\text{bar}) + 185,65 \end{aligned} \quad (17)$$

Aus den Umwandlungsenthalpien und -temperaturen lassen sich außerdem die Entropieänderungen entlang der Koexistenzlinien berechnen durch die Beziehung:

Tabelle 4: Phasenumwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV
von Cyclohexan als Funktion des Druckes
entlang der Koexistenzkurven

p/bar	$\Delta S/J\ K^{-1}\ mol^{-1}$		$\Delta V/cm^3\ mol^{-1}$	
	$s_{II} \rightarrow s_{III}$	$s_{III} \rightarrow s_I$	$s_{II} \rightarrow s_{III}$	$s_{III} \rightarrow s_I$
200	6,0	29,7	0,91	7,7
300	6,0	29,4	0,90	7,6
400	6,0	29,2	0,89	7,3
500	6,0	29,0	0,88	7,1
600	6,0	28,7	0,87	6,9
700	6,0	28,5	0,86	6,8
800	6,0	28,3	0,85	6,6
900	6,0	28,1	0,84	6,3
1000	6,0	27,9	0,83	6,3
1100	6,0	27,8	0,82	6,1
1200	6,0	27,6	0,81	5,9
1300	6,0	27,4	0,80	5,8
1400	6,0	27,3	0,80	5,6
1500	6,0	27,1	0,79	5,6

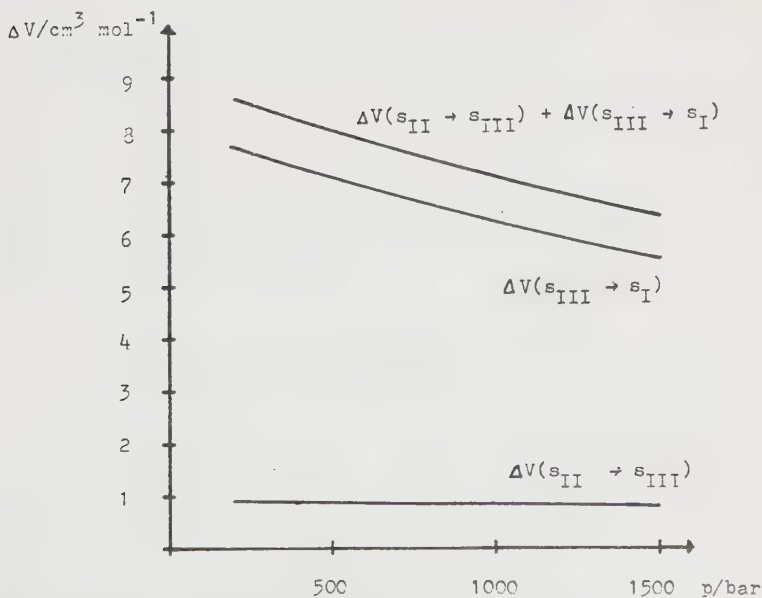
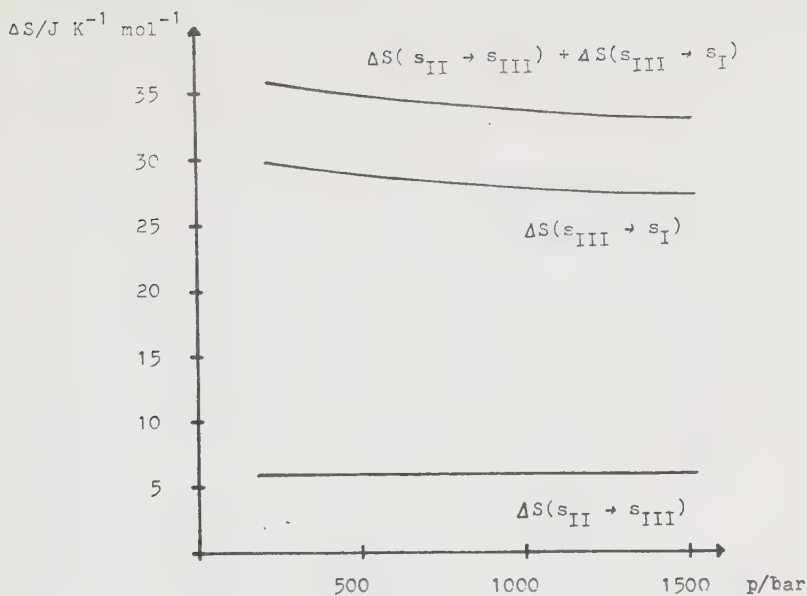


Abb. 16 Phasenumwandlungsentropien und -volumina von Cyclohexan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven

$$\Delta S = \Delta H/T \quad (12)$$

Die Phasenumwandlungsentropien und -volumina von Cyclohexan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzlinien sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Beide Größen nehmen mit steigendem Druck leicht ab. Die Volumenänderung beim Übergang von $s_{II} \rightarrow s_{III}$ beträgt etwa nur 1/10 der Volumenänderung beim Übergang von $s_{II} \rightarrow s_I$. Dies ist vielleicht ein Grund dafür, weshalb dieser Übergang von einigen Autoren übersehen wurde.

Für eine Überprüfung der Ergebnisse kann man von der Bedingung ausgehen, daß am Tripelpunkt die Summe der entsprechenden Enthalpieänderungen $\Delta H(s_{II} \rightarrow s_{III})$ und $\Delta H(s_{III} \rightarrow s_I)$ gleich der Enthalpieänderung $\Delta H(s_{II} \rightarrow s_I)$ sein muß. Eine analoge Bedingung gilt ebenso für die Volumenänderungen.

$$\Delta H(s_{II} \rightarrow s_{III}) + \Delta H(s_{III} \rightarrow s_I) = \Delta H(s_{II} \rightarrow s_I) \quad (19a)$$

$$\Delta V(s_{II} \rightarrow s_{III}) + \Delta V(s_{III} \rightarrow s_I) = \Delta V(s_{II} \rightarrow s_I) \quad (19b)$$

Für den Tripelpunkt bei 200 bar und 191 K erhält man folgende Werte:

Übergang	$(dT/dp)/K \text{ bar}^{-1}$	$\Delta H/kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta V/cm^3 \text{ mol}^{-1}$
$s_{II} \rightarrow s_I$	0,0240	6,77	8,5
$s_{II} \rightarrow s_{III}$	0,0151	1,15	0,91
$s_{III} \rightarrow s_I$	0,0260	5,67	7,7

Nach den Gleichungen (19a) und (19b) ergeben sich Abweichungen von weniger als 2% bezüglich der Summen der Enthalpie- bzw. Volumenänderungen. Andererseits sollte man bei dieser Konsistenzprüfung berücksichtigen, daß der Wert für die Steigung der recht kurzen Koexistenzlinie $s_{II} \rightarrow s_I$ mit einem größeren Fehler behaftet sein kann, da nicht genügend Meßwerte für diese Linie vorliegen. Für die Steigung der Koexistenzkurve $s_{II} \rightarrow s_I$ wurde hier näherungsweise die Steigung der Geraden zwischen der Umwandlungstemperatur bei Normaldruck (186,2 K) und der Tripelpunkttemperatur (191 K) bei 200 bar eingesetzt.

4.3 1,3-Dimethyladamantan

4.3.1 Umwandlungsenthalpien und Phasendiagramm

1,3-Dimethyladamantan ($C_{12}H_{20}$) ist aus drei Cyclohexanringen in Sesselkonfiguration aufgebaut und besitzt zwei Methylgruppen. Der Schmelzübergang findet bei 244 K statt und ist mit einer kleinen Umwandlungsenthalpie von 0,94 kJ mol⁻¹ verbunden. Der Übergang von der festen Phase s_{II} in die plastische Phase s_I erfolgt bei 221 K mit einer hohen Umwandlungsenthalpie von 7,65 kJ mol⁻¹. Diese bei Normaldruck bestimmten Umwandlungstemperaturen und -enthalpien stimmen gut mit den Werten von Clark et al. (46) überein.

Abb. 17 zeigt das Phasendiagramm sowie die Umwandlungsenthalpien von 1,3-Dimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzlinien. Während die Werte für die Fest-Fest Umwandlungsenthalpie $\Delta H(s_{II} \rightarrow s_I)$ mit steigendem Druck abnehmen, nämlich von 7,65 kJ mol⁻¹ bei Normaldruck auf 6,77 kJ mol⁻¹ bei 1200 bar, steigt die Schmelzenthalpie bis 800 bar um etwa 16% auf einen Wert von 1,10 kJ mol⁻¹. Die Steigungen der beiden $T(p)$ Umwandlungskurven sind nahezu gleich. Auf Grund der Clausius-Clapeyron Gleichung folgt hieraus, daß der Quotient $\Delta V/\Delta S$ im wesentlichen konstant sein muß.

Tabelle 5: Phasenumwandlungstemperaturen T und -enthalpien ΔH von 1,3-Dimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven

p/bar	T/K		$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	
	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$
1	221,0	244,0	7,65	0,94
230	227,0		7,21	
245		251,2		0,99
250	228,2	251,0		
275		252,3		
670	240,2		7,10	
690	240,4			
695	239,5			
795	243,3		7,08	
825		263,7		1,11
830		269,0		1,10
845	244,5			
1230	255,4		6,77	
1250	256,0			

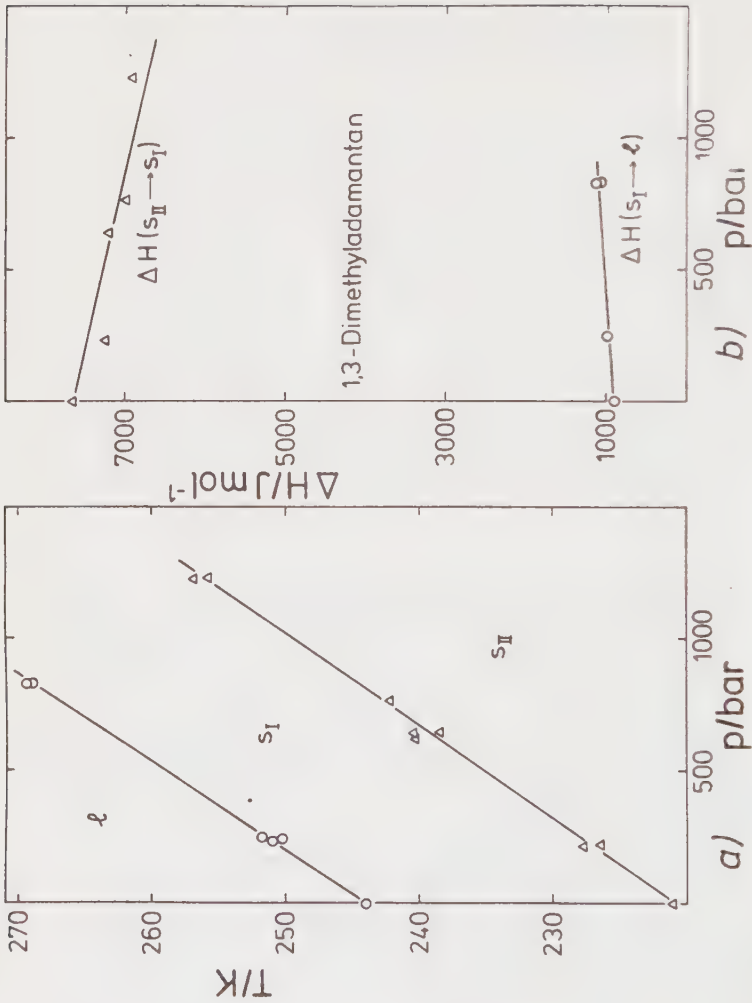


Abb.17 a) Phasendiagramm von 1,3-Dimethyladamantan
 b) Umwandlungsenthalpien als Funktion des Druckes
 entlang der Koexistenzkurven

4.3.2 Berechnung der Umwandlungsvolumina ΔV und -entropien ΔS

Mit Hilfe von Ausgleichsfunktionen für $\Delta H(p)$ und $T(p)$ lassen sich die Umwandlungsvolumina und -entropien in Abhängigkeit vom Druck entlang der Koexistenzlinien berechnen. Dabei ergeben sich für 1,3-Dimethyladamantan folgende Ausgleichsgeraden:

$$T(s_{II} \rightarrow s_I)/K = 2,80 \cdot 10^{-2} (p/\text{bar}) + 220,9 \quad (20)$$

$$\Delta H(s_{II} \rightarrow s_I)/\text{kJ mol}^{-1} = -6,20 \cdot 10^{-4} (p/\text{bar}) + 7,52 \quad (21)$$

Die Gleichungen (20) und (21) sind gültig im Druckbereich von 1 bis 1200 bar.

$$T(s_I \rightarrow l)/K = 3,02 \cdot 10^{-2} (p/\text{bar}) + 243,8 \quad (22)$$

$$\Delta H(s_I \rightarrow l)/\text{kJ mol}^{-1} = 2,01 \cdot 10^{-4} (p/\text{bar}) + 0,94 \quad (23)$$

Die Gleichungen (22) und (23) sind gültig im Druckbereich von 1 bis 850 bar.

Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, daß bei Normaldruck $\Delta S(s_{II} \rightarrow s_I)$ etwa neunmal so groß ist wie $\Delta S(s_I \rightarrow l)$ und $\Delta V(s_{II} \rightarrow s_I)$ etwa achtmal so groß wie $\Delta V(s_I \rightarrow l)$. Da beide $T(p)$ Kurven nahezu parallel verlaufen, deutet dies auf eine Korrelation zwischen ΔV und ΔH hin.

Tabelle 6: Phasenumwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV
von 1,3-Dimethyladamantan als Funktion des Druckes
entlang der Koexistenzkurven

p/bar	$\Delta S/J\ K^{-1}\ mol^{-1}$		$\Delta V/cm^3\ mol^{-1}$	
	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$
1	34,6	3,85	9,8	1,2
100	33,4	3,9	9,4	1,2
200	32,7	3,9	9,2	1,2
300	32,0	4,0	9,0	1,2
400	31,4	4,0	8,9	1,2
500	30,7	4,0	8,7	1,2
600	30,1	4,1	8,5	1,2
700	29,5	4,1	8,3	1,2
800	28,9	4,1	8,2	1,2
900	28,3		8,0	
1000	27,7		7,8	
1100	27,2		7,7	
1200	26,6		7,5	

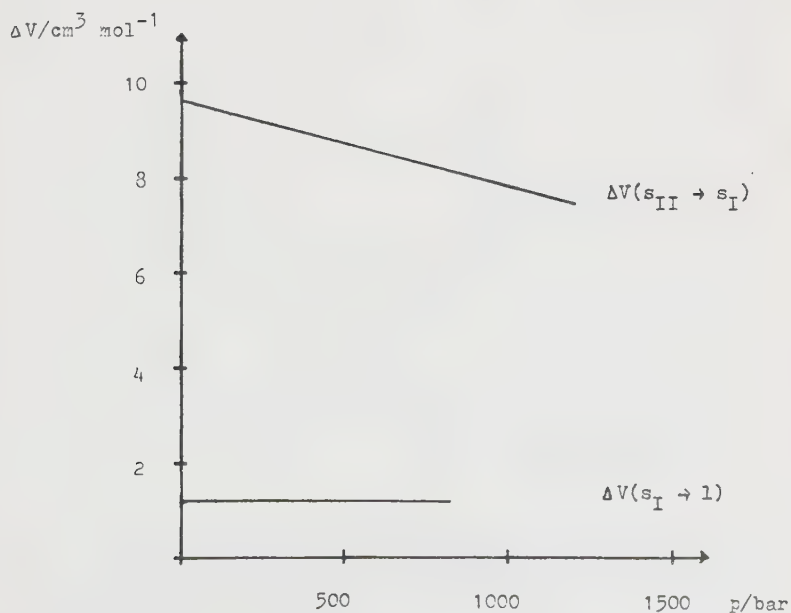
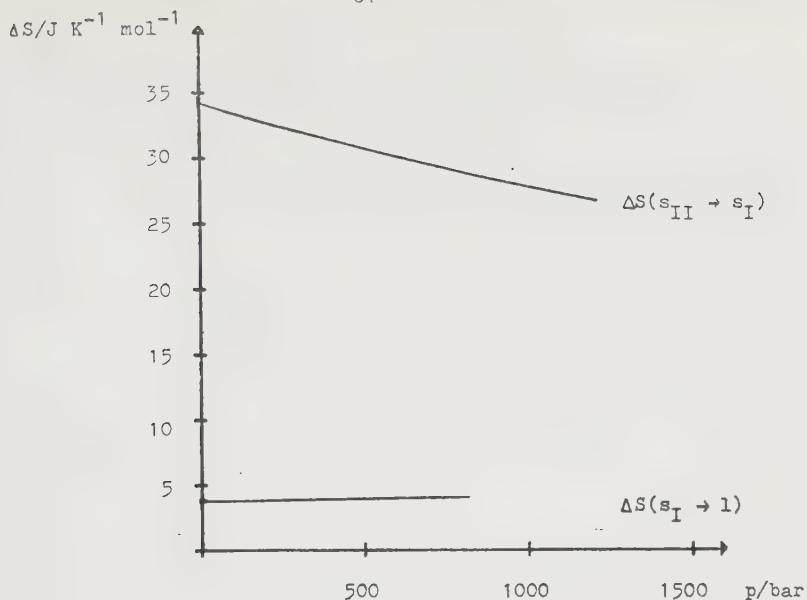


Abb. 18 Phasenumwandlungsentropien und -volumina von 1,3-Dimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven

4.4 1,3,5-Trimethyladamantan

4.4.1 Umwandlungsenthalpien und Phasendiagramm

Die Untersuchung von 1,3,5-Trimethyladamantan ergab eine starke Abhängigkeit der Fest-Fest Umwandlung von der thermischen Vorbehandlung der Probe, wohingegen die Schmelztemperatur (255 ± 1) K und die Schmelzenthalpie ($1,92 \pm 0,05$) kJ mol⁻¹ unabhängig von der thermischen Vorbehandlung waren.

Die Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien wurden durch lineares Aufheizen bestimmt, da für 1,3,5-Trimethyladamantan beide vermessenen Umwandlungen um etwa 40 - 50 K unterkühlen. Geht man beim Aufheizen von 180 K aus, so erhält man eine Fest-Fest Umwandlung bei 210,5 K mit einer Umwandlungsenthalpie von ($4,38 \pm 0,06$) kJ mol⁻¹. Kühlt man die Substanz bis auf 100 K und heizt sie anschließend auf, so ergibt sich die Fest-Fest Umwandlung bei 234,7 K mit einer Enthalpieänderung von ($7,75 \pm 0,12$) kJ mol⁻¹, wobei manchmal noch eine exotherme Umwandlung bei etwa 180 K stattfand. Clark et al. (46) geben bei Normaldruck für diese Substanz folgende, von dieser Arbeit abweichende, Ergebnisse an: $T(s_{II} \rightarrow s_I) = 228,2$ K; $\Delta H(s_{II} \rightarrow s_I) = (6,30 \pm 0,13)$ kJ mol⁻¹; $T(s_I \rightarrow l) = 253,6$ K und $\Delta H(s_I \rightarrow l) = (1,73 \pm 0,03)$ kJ mol⁻¹.

Unter hohen Drücken beobachtet man, unabhängig von der thermischen Vorbehandlung, nur eine Fest-Fest Umwandlung,

Tabelle 7: Phasenumwandlungstemperaturen T und -enthalpien ΔH von 1,3,5-Trimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven

p/bar	T/K		$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	
	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$
1	234,7	255,0	7,75	1,92
50	236,2			
180		262,3		1,94
240	242,0		7,59	
280		266,7		1,95
310	245,2		7,44	
360		269,1		1,96
435	248,9		7,63	
650	255,0		7,33	
845	262,3		7,20	
1070	269,5		7,18	
1100	270,5		6,90	

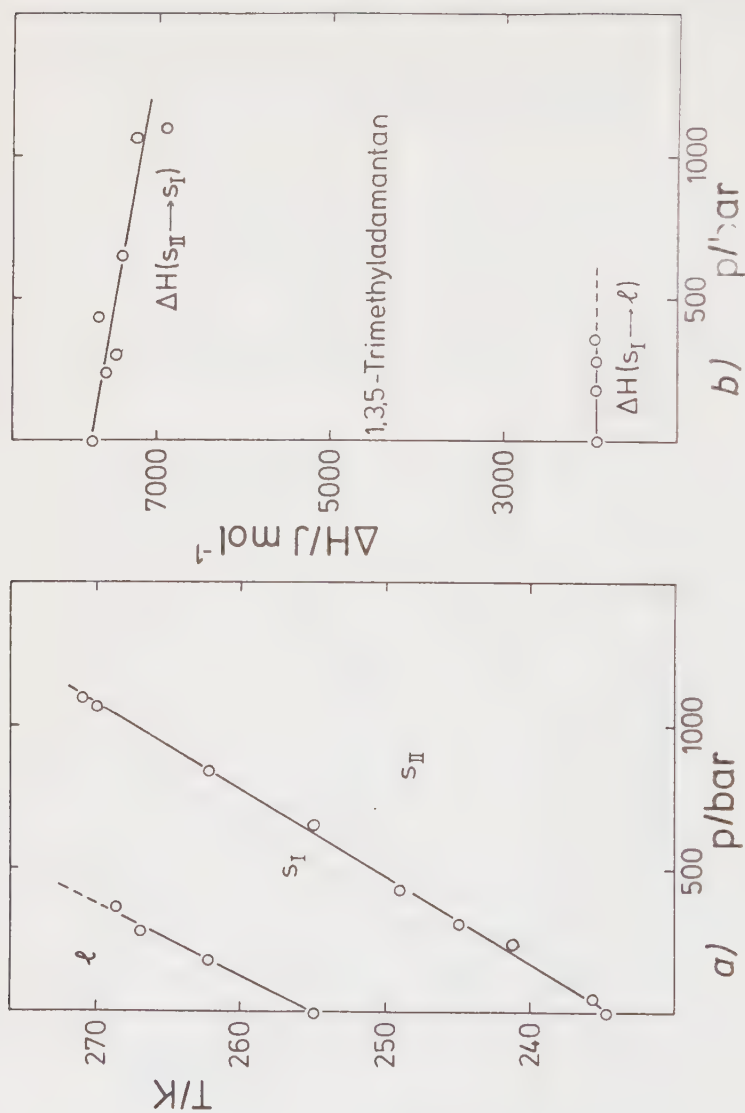


Abb. 19 a) Phasendiagramm von 1,3,5-Trimethyladamantan
b) Umwandlungsenthalpien als Funktion des Druckes
entlang der Koexistenzkurven

die bei Normaldruck der Umwandlung bei 234,7 K entspricht. Aus dem Phasendiagramm, Abb. 19, erkennt man, daß auch bei höheren Drücken nur ein kleiner Temperaturbereich (ca. 20 K) für die plastische, orientierungsmäßig ungeordnete Phase s_I des 1,3,5-Trimethyladamantans besteht. Die Schmelzenthalpie kann im Rahmen der Meßgenauigkeit als druckunabhängig angesehen werden, während die Fest-Fest Umwandlungsenthalpie mit steigendem Druck abnimmt, von 7,75 kJ mol⁻¹ bei Normaldruck auf 6,90 kJ mol⁻¹ bei 1100 bar, in Analogie zu den Ergebnissen von 1,3-Dimethyladamantan.

4.4.2 Berechnung der Umwandlungsvolumina ΔV und -entropien ΔS

Für die Berechnung von ΔV und ΔS wurden die folgenden Meßwertgleichungen verwendet:

$$T(s_{II} \rightarrow s_I)/K = 3,26 \cdot 10^{-2} (p/\text{bar}) + 234,6 \quad (24)$$

$$\Delta H(s_{II} \rightarrow s_I)/\text{kJ mol}^{-1} = -6,52 \cdot 10^{-4} (p/\text{bar}) + 7,76 \quad (25)$$

Die Gleichungen (24) und (25) sind gültig im Druckbereich von 1 bis 1100 bar.

$$T(s_I \rightarrow l)/K = 3,99 \cdot 10^{-2} (p/\text{bar}) + 255,1 \quad (26)$$

$$\Delta H(s_I \rightarrow l)/\text{kJ mol}^{-1} = 1,10 \cdot 10^{-4} (p/\text{bar}) + 1,92 \quad (27)$$

Tabelle 8: Phasenumwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV von 1,3,5-Trimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven

p/bar	$\Delta S/J\ K^{-1}\ mol^{-1}$		$\Delta V/cm^3\ mol^{-1}$	
	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$	$s_{II} \rightarrow s_I$	$s_I \rightarrow l$
1	33,0	7,5	10,8	3,0
100	32,3	7,4	10,5	3,0
200	31,6	7,4	10,3	3,0
300	30,9	7,3	10,0	2,9
400	30,3	7,2	9,8	2,9
500	29,6		9,6	
600	29,0		9,5	
700	28,4		9,3	
800	27,7		9,0	
900	27,2		8,9	
1000	26,6		8,7	
1100	26,1		8,5	

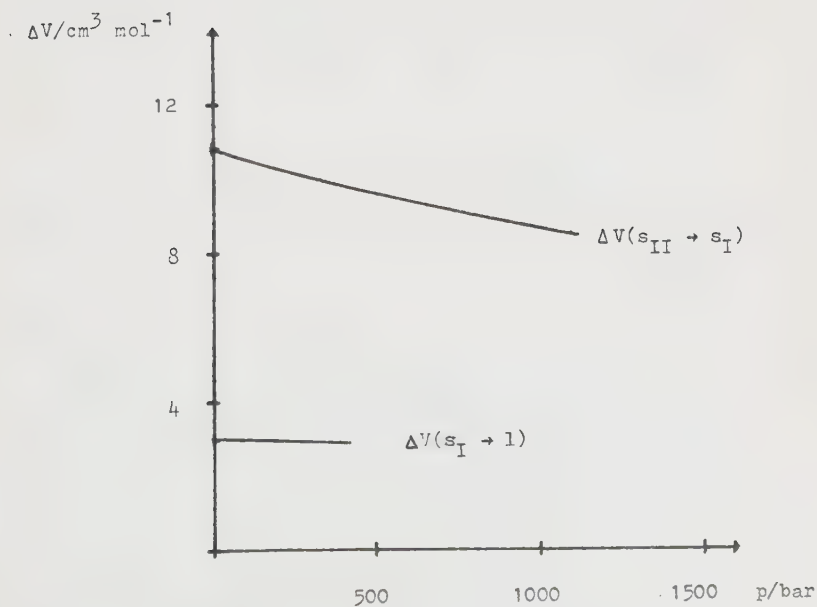
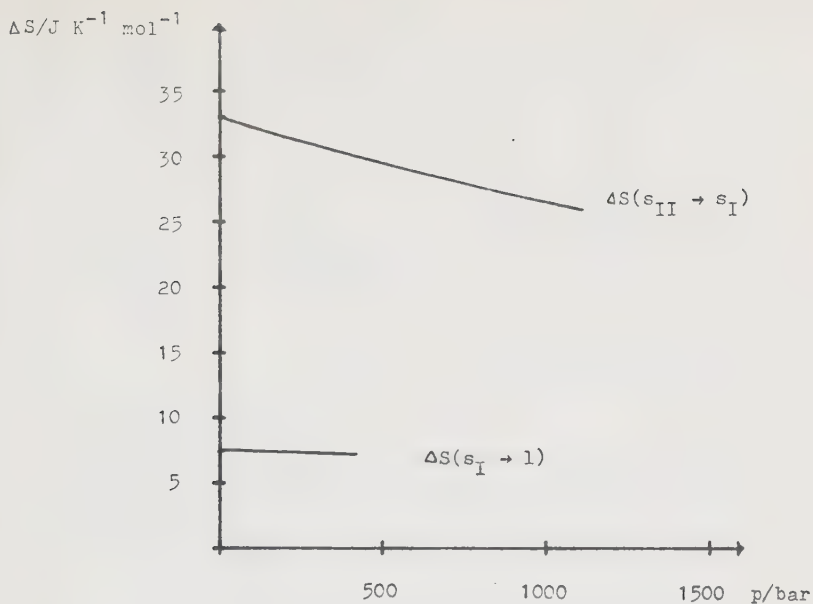


Abb. 20 Phasenumwandlungsentropien und -volumina von 1,3,5-Trimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven

Die Gleichungen (26) und (27) sind gültig im Druckbereich von 1 bis 400 bar.

Aus Abb. 20 ist ersichtlich, daß entsprechend den Umwandlungsenthalpien auch die Entropieänderungen mit steigendem Druck abnehmen, bis zu 1 kbar um etwa 20% für $\Delta S(s_{II} \rightarrow s_I)$.

4.5 Fehlerbetrachtung

Während die Standardabweichung der gemessenen Enthalpienwerte (mindestens 5 Messungen) bei Normaldruck im allgemeinen kleiner als $\pm 1\%$ des jeweiligen Absolutwertes für die Umwandlungen der hier untersuchten Substanzen (mit Ausnahme von 1,3,5-Trimethyladamantan, s. Abschn. 4.4.1) ist, beträgt sie für die Hochdruckmessungen wegen des höheren Rauschpegels etwa $\pm 3\%$.

Da die Umwandlungstemperaturen nur mit einer Genauigkeit von ± 1 K angegeben werden können, sind die Werte für die Steigungen der $T(p)$ Kurven mit einem Fehler von etwa 5-7% behaftet.

Bei der Volumenberechnung mit Hilfe der Clausius-Clapeyron Gleichung gehen die Unsicherheiten der Größen ΔH , T und $(dT/dp) \equiv s$ ein. Der maximal mögliche Fehler für die Größe ΔV berechnet sich demnach zu:

$$\Delta(\Delta V) = \left| \frac{\partial \Delta V}{\partial \Delta H} \right| \Delta(\Delta H) + \left| \frac{\partial \Delta V}{\partial s} \right| \Delta s + \left| \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right| \Delta T \quad (28)$$

Entsprechend gilt für die Unsicherheit der Entropiebestimmung:

$$\Delta(\Delta S) = \left| \frac{\partial \Delta S}{\partial \Delta H} \right| \Delta(\Delta H) + \left| \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right| \Delta T \quad (29)$$

Der wahrscheinliche Fehler, z.B. bei der Bestimmung der Volumenänderungen, liegt bei:

$$\Delta(\Delta V) = \sqrt{\left[\Delta(\Delta H) \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial \Delta H} \right) \right]^2 + \left[\Delta s \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial s} \right) \right]^2 + \left[\Delta T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right) \right]^2} \quad (30)$$

Bei den Volumenänderungen muß daher mit einem Fehler von etwa 10% , bei den Entropieänderungen mit einem Fehler von etwa 5% gerechnet werden.

5. Diskussion

5.1 Vergleich der Ergebnisse von Cyclohexan mit den Messungen anderer Autoren

Cyclohexan besitzt mehrere Konformationsisomere. Man unterscheidet im wesentlichen eine starre Sesselform, die D_{3d} -Symmetrie aufweist, und eine flexible Form. Mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Konformationen abschätzen. Hiernach entfallen im Temperaturbereich 180 - 340 K höchstens drei Twist-Boat Moleküle auf 10^4 starre Sesselkonformationen. Auch Raman-spektroskopiemessungen (47) bestätigen, daß die überwiegende Zahl der Cyclohexan-Moleküle zur starren Sesselform gehört.

Es ist bekannt, daß Cyclohexan bei Normaldruck zwei kristalline Strukturen (s_{II} und s_I) sowie zwei metastabile Formen aufweist (48 - 50; 66). Das Phasenverhalten dieser Substanz in Abhängigkeit vom Druck ist bekannt durch die Untersuchungen verschiedener Autoren, z.B. Webster und Hoch (52), Würflinger (45), Wisotzki (53) sowie Andersson (54), der Wärmeleitfähigkeitsmessungen bis zu 10 kbar durchführte. Andersson beobachtete zwar die Phase s_{III} , die Existenz eines Tripelpunktes bei 191 K und ca. 200 bar wurde aber von diesem Autor im Gegensatz zu Würflinger, Wisotzki und auch zu dieser Arbeit nicht gefunden.

In Tabelle 3 sind die in dieser Arbeit kalorimetrisch bestimmten Meßwerte für die Phasenumwandlungsenthalpien von Cyclohexan in Abhängigkeit vom Druck angegeben. Die aus diesen Werten berechneten Entropieänderungen ΔS und Volumenänderungen ΔV sind aus der Abb. 16 ersichtlich sowie in Tabelle 4 wiedergegeben. Zu diesen Werten bestehen Vergleichsdaten, die mit Hilfe eines anderen, von Landau (55) entwickelten Meßverfahrens ermittelt wurden. Mit dieser Methode wurden von Wisotzki (53) unter anderem die Volumenänderungen von Cyclohexan in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur bestimmt.

Die bei den Untersuchungen von Landau und Wisotzki benutzte Meßzelle besteht aus einem Stahlhohlzylinder mit einem geteilten, beweglichen Kolben. Nach Füllen der Zelle mit etwa 3 cm^3 Substanzvolumen wird ein Metallstab mit Ferriteinsatz direkt mit dem beweglichen Kolben verbunden und in einen Autoklaven eingebaut. Die Volumenänderungen im Meßraum bewirken die Verstellung des Metallstabes, dessen Wegänderung induktiv gemessen wird.

Abb. 21 zeigt die in dieser Arbeit gemessenen Umwandlungsenthalpien von Cyclohexan mit den von Wisotzki berechneten ΔH -Werten. In Abb. 22 sind die in dieser Arbeit berechneten Volumenänderungen zusammen mit den von Wisotzki gemessenen ΔV -Werten wiedergegeben.

Die ΔV -Werte für die Fest-Fest Umwandlung von s_{II} nach s_{III} stimmen über den gesamten Meßbereich gut überein. Auch

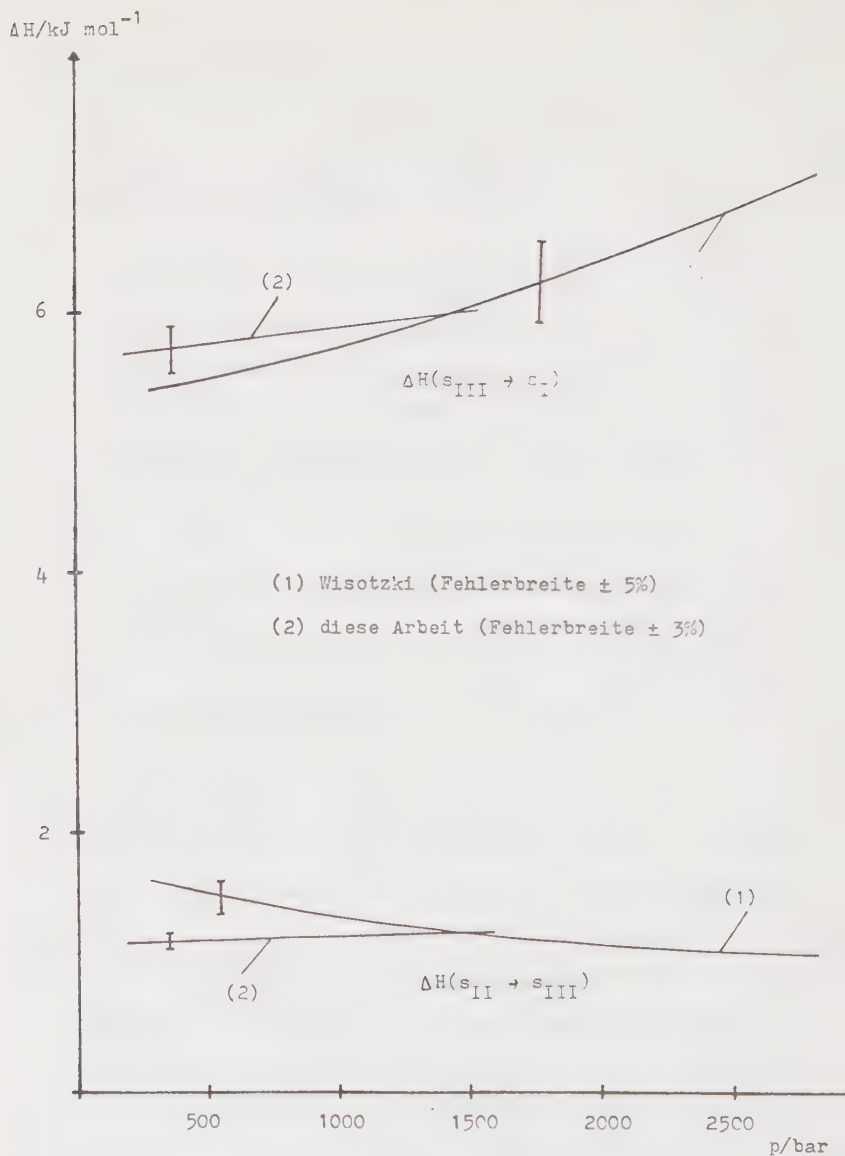


Abb. 21 $\Delta H = f(p)$ von Cyclohexan entlang der Koexistenzkurven

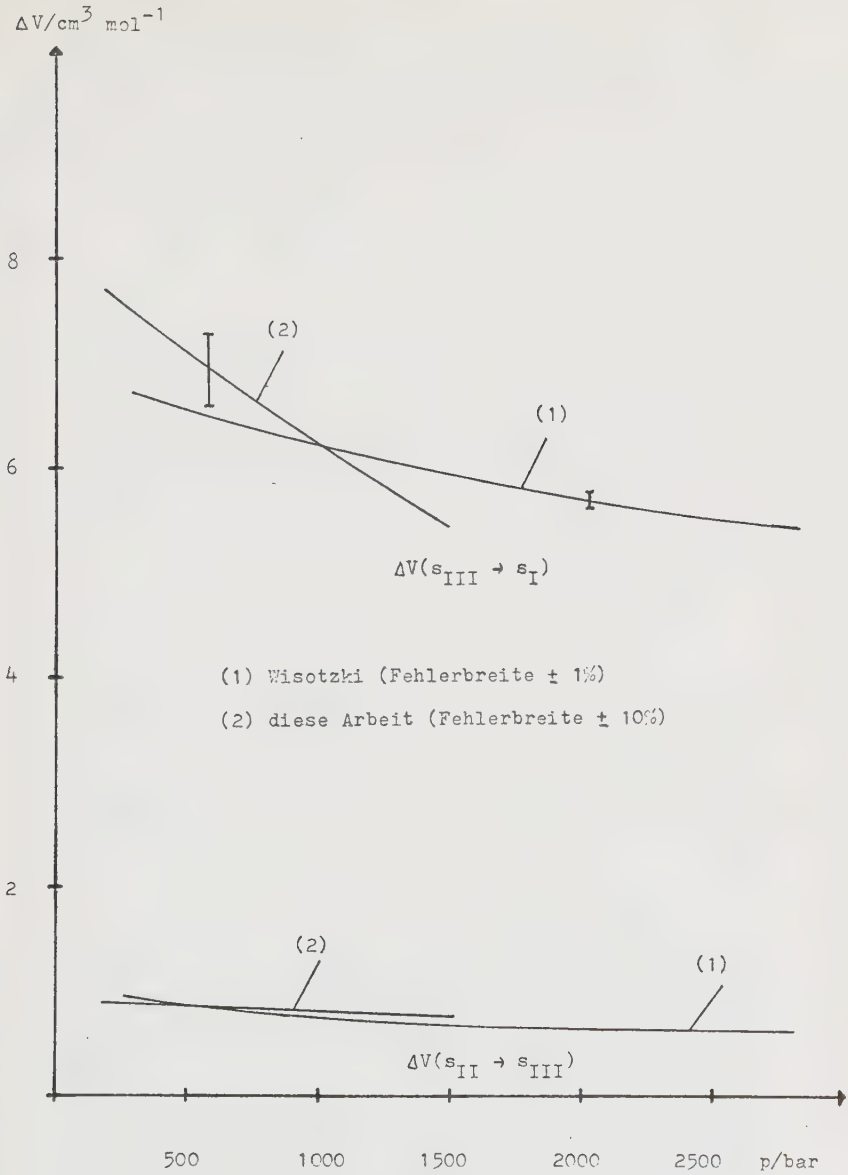


Abb. 22 $\Delta V = f(p)$ von Cyclohexan entlang der Koexistenzkurven

für die Umwandlung von der Hochdruckphase s_{III} in die plastische Phase s_I besteht relativ gute Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß der Fehler in der ΔV -Berechnung über die Clausius-Clapeyron Gleichung bis zu 10% ausmachen kann. Der Vergleich zeigt, daß die Abweichungen der in dieser Arbeit berechneten ΔV -Werte mit den von Wisotzki gemessenen Werten in erster Linie auf die unterschiedlichen $T(p)$ Steigungsdaten zurückzuführen ist. So beträgt der Unterschied der (dT/dp) -Werte bei 300 bar etwa 6%, im Druckbereich von 1000 bar aber nur 1 - 2%. Demgemäß erklären sich auch die Abweichungen der ΔV -Werte bei den verschiedenen Drücken: bei 300 bar etwa 11%, bei 1000 bar dagegen nur etwa 1% für die Umwandlung von s_{III} nach s_I .

Bei einem Vergleich der Enthalpiedaten ergeben sich für die Umwandlung von s_{III} nach s_I analoge Abweichungen wie bei der entsprechenden Volumenänderung. Hierbei muß wieder berücksichtigt werden, daß in dieser Arbeit die Enthalpieänderungen direkt gemessen wurden, während die ΔH -Werte bei Wisotzki über die Clausius-Clapeyron Gleichung berechnet wurden. Dabei geht der relativ große Fehler von (dT/dp) ein, wodurch die berechnete Größe jeweils mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist.

Die Diskrepanz der ΔH -Werte für die Umwandlung $s_{II} \rightarrow s_{III}$ ergibt sich aus der Abweichung der beiden gemessenen Koexistenzlinien. So liegen die in dieser Arbeit gemessenen Umwandlungstemperaturen für den Übergang von s_{II} nach s_{III} , die gut mit denen von Würflinger übereinstimmen,

im allgemeinen etwas höher als die von Wisotzki gefundenen T-Werte. Die Abweichungen, die bei 300 bar nur 0,4 K, bei 1000 bar 2,6 K und bei 1400 bar 3,4 K betragen, führen bei den Werten für die Steigung der Koexistenzlinie $s_{II} \rightarrow s_{III}$ zu einem maximalen Unterschied von etwa 26%.

5.2 Modell von Pople und Karasz

Der Schmelzprozeß der plastischen Kristalle läßt sich in zwei Schritte gliedern. Zum einen wird während des Aufschmelzens die Orientierungsfernordnung, wenn alle Moleküle definierte Gleichgewichtsorientierungen relativ zueinander besitzen, zerstört, zum anderen bricht mit steigender Temperatur die positionelle Fernordnung, bei der die Molekülschwerpunkte definierte Gitterplätze einnehmen, zusammen. Zu den wichtigsten statistischen Schmelztheorien gehört das Modell von Pople und Karasz (56, 57), das eine Weiterentwicklung des Modells von Lennard-Jones und Devonshire (58) darstellt.

Die positionelle Fernordnung wird dargestellt durch die Annahme, daß sich die Moleküle auf Gitterplätze zweier ineinandergeschobener Gitter α und β verteilen. Besetzen die Moleküle nur eines der beiden Gitter, so entspricht dies dem geordneten Zustand (Kristall); sind bei einer gewissen Temperatur beide Gitter gleichmäßig besetzt, so entspricht dies dem flüssigen Zustand. Pople und Karasz machen nun

die Annahme, daß jedes Molekül auf seinem Gitterplatz zwei unterscheidbare Orientierungen ($\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$) einnehmen kann. Zwischen benachbarten Molekülen, die verschiedenen Gittern angehören, besteht die Abstoßungsenergie w , zwischen benachbarten Molekülen, die nicht dieselbe Orientierung besitzen, wird eine Abstoßungsenergie w' angenommen. Die Korrelation zwischen positioneller und orientierungsmäßiger Fernordnung wird dadurch berücksichtigt, daß diese Abstoßungsenergie w' nicht wirksam ist, wenn die benachbarten Moleküle sich auf verschiedenen Gittern befinden.

Ein entscheidender Parameter dieses Modells ist das Verhältnis $\nu = w'/w$, d.h. das Verhältnis der Energiebarrieren gegen eine Umorientierung (w') und gegen eine Translation auf einen Zwischengitterplatz (w). Die Energiebarriere gegen eine Umorientierung wird um so größer sein, je mehr die Gestalt der Moleküle von der Kugelsymmetrie abweicht. Daher kann ν als ein Maß für die Molekülasymmetrie aufgefaßt werden. In Abhängigkeit von ν lassen sich drei Bereiche unterscheiden (59 - 61):

a) $\nu < 0,325$ (geringe molekulare Asymmetrie)

Mit steigender Temperatur wird zunächst die Orientierungsfernordnung gebrochen, bei höherer Temperatur wird dann auch die positionelle Fernordnung zerstört, und der Kristall schmilzt. Dieses Verhalten trifft z.B. für die plastischen Kristalle zu.

b) $0,325 < \nu < 2$ (stärkere molekulare Asymmetrie)

Beide Ordnungszustände bleiben im wesentlichen bis zum Schmelzpunkt erhalten, wo dann beide Fernordnungen gleichzeitig während des Aufschmelzens zusammenbrechen.

c) $\nu > 2$ (sehr stark asymmetrische Moleküle)

Mit steigender Temperatur wird zuerst die positionelle Fernordnung zusammenbrechen. Die Moleküle besitzen dann nach dem Aufschmelzen noch eine gegenseitige Orientierung (dies entspricht etwa einer nematischen Phase). Dieses Verhalten trifft für flüssige Kristalle zu. Sie besitzen oberhalb des Schmelzpunktes eine Phasenumwandlung (Klärpunkt), wo auch die Orientierungsfernordnung verloren geht.

Amzel und Becka (64) haben versucht, das Pople-Karasch Modell zu erweitern, indem sie mehr als zwei Gleichgewichtsorientierungen der Moleküle zuließen. Das Modell hat außer ν nun noch einen zweiten Parameter D, der die Anzahl der möglichen Orientierungen der Moleküle berücksichtigt. Der Vorteil dieses Modells liegt darin, daß die Werte von ν , bei denen die Temperaturen der Fest-Fest Umwandlung und der Schmelzumwandlung zusammenfallen, mit steigendem D größer werden. Ebenfalls nehmen die Fest-Fest Umwandlungsentropien zu, wenn der Parameter D vergrößert wird. Mit steigendem D und konstantem ν , erhält man eine Abnahme der Fest-Fest Umwandlungstemperaturen und der Schmelztemperaturen. Ein Nachteil dieses Modells besteht darin, daß mehr als eine Fest-Fest Umwandlung nicht vorausgesagt werden kann.

Webster und Hoch (52) variieren das Pople-Karasch Modell dadurch, daß sie das 12,6-Potential durch ein 28,7-Potential ersetzen. Die Autoren haben das Modell auf Cyclohexan angewandt, finden aber keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Allerdings werden für die Volumenänderungen bei den Übergängen von s_{II} nach s_I und von s_I nach 1 offensichtlich fehlerhafte Werte angegeben. Die Hochdruckphase von Cyclohexan kann mit Hilfe des Pople-Karasch Modells nicht vorausgesagt werden.

5.3 Verfahren von Guthrie und McCullough

Eine Interpretation der kalorimetrischen Daten für die Fest-Fest Umwandlungen, bei denen Ordnungs-Unordnungseffekte die wesentliche Rolle spielen, wird von Guthrie und McCullough (67) vorgeschlagen.

Für einen Übergang von einem geordneten Gitter (z.B. der Tieftemperaturphase s_{II}), in der jedes Molekül nur eine einzige Orientierung besitzen soll, zu einem ungeordneten Kristallgitter, in dem jedes Molekül N_1 energetisch gleichwertige, aber unterscheidbare Orientierungsmöglichkeiten hat (z.B. die plastische Hochtemperaturphase s_I), läßt sich die Umwandlungsentropie durch $R \ln N_1$ darstellen. Besitzt das Molekül auch im geordneten Zustand mehrere Orientierungsmöglichkeiten N_2 , erhält man für die Entropieänderung beim Phasenübergang den Ausdruck $\Delta S = R \ln (N_1/N_2)$. Ausgangspunkt der Überlegungen dieser Autoren ist der experimentelle Befund, daß diese Umwandlungsentropien

für Moleküle mit annähernd gleicher Form im allgemeinen gleich sind. Hieraus folgt die Annahme, daß auch die Zahl der Orientierungsmöglichkeiten dieser Moleküle, z.B. in der plastischen Phase, gleich ist. Das Verfahren von Guthrie und McCullough, die Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten abzuschätzen, besteht im wesentlichen darin, die Symmetrieelemente des Kristallgitters und die entsprechenden Symmetrieelemente des Moleküls miteinander zu kombinieren.

Diese Methode läßt sich z.B. auf einige Ionenkristalle, wie Newns und Staveley (68) zeigen konnten, erfolgreich anwenden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen mit relativ großen Fest-Fest Umwandlungsentropien (Cyclohexan $\Delta S = 36,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; 1,3-Dimethyladamantan $\Delta S = 34,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; 1,3,5-Trimethyladamantan $\Delta S = 33,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) erscheint dieses Abzählverfahren jedoch nicht realistisch und sinnvoll zu sein. Unter der Voraussetzung, daß die Konfigurationsentropie ΔS_{conf} den entscheidenden Beitrag zur gesamten Entropieänderung liefert, würde die Gleichung $R \ln (N_1/N_2)$ für Cyclohexan durch 77, für 1,3,-Dimethyladamantan durch 64 und für 1,3,5-Trimethyladamantan durch 53 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten erfüllt werden (jeweils Mindestzahl der Anordnungsmöglichkeiten, d.h. wenn $N_2 = 1$ ist).

Vielmehr ist anzunehmen, daß Nicht-Konfigurationsanteile bei diesen relativ hohen Entropieänderungen sicherlich

einen wesentlichen Beitrag zum gesamten ΔS liefern. Die Aufspaltung der Entropie in verschiedene Anteile wird daher in 5.4 und 5.5 diskutiert.

5.4 Vergleich der Meßergebnisse mit berechneten Daten aus der Literatur

Die Anwendung des Guthrie-McCullough Verfahrens wird von Clark et al. (69) in Bezug auf einige spezielle Fälle kritisiert, weil unter anderem die Gitteraufweitung bei einem Phasenübergang nicht berücksichtigt wird. Als besonderes Beispiel geben diese Autoren Adamantan (Tricyclo [3,3,1,^{3,7}]decan) an, das nach Nordman und Schmitkons (70) in der plastischen Phase kubisch flächenzentriert ist. Die Entropieänderung beim Phasenübergang s_{II} nach s_I bei 208,6 K beträgt nach Westrum (71, 72) $16,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Amzel und Becka (64) kombinieren das Verfahren von Guthrie und McCullough mit der Theorie von Pople und Karasz. Sie erhalten auf Grund von Symmetrieüberlegungen sechs Orientierungsmöglichkeiten für das Adamantan-Molekül, so daß sich für $\Delta S = R \ln 6$ ein Wert von $14,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ergibt, in relativ guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. Die Berechnung steht allerdings im Widerspruch zu Röntgenbeugungsuntersuchungen, die zeigen, daß Adamantan in der plastischen Phase nur zwei Orientierungen einnimmt, was einer Entropieänderung von $R \ln 2 = 5,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ entspricht. Clark et al. definieren nun eine Exzeßentropie

ΔS_{τ} für den Phasenübergang, wiedergegeben durch die Gleichung:

$$\Delta S_{\tau} = \Delta S_{Tr} - R \ln (N_1/N_2). \quad (31)$$

ΔS_{Tr} ist die experimentell bestimmte Entropieänderung bei einer Fest-Fest Phasenumwandlung und N_1 und N_2 bezeichnet die Anzahl der Orientierungsmöglichkeiten in der Hoch- bzw. Tieftemperaturphase.

Für den Temperaturbereich, in dem die plastische Phase stabil ist, geben die Autoren einen Zusammenhang zwischen der Exzeßentropie ΔS_{τ} und der Differenz zwischen der Schmelztemperatur T_M und der Fest-Fest Umwandlungstemperatur T_{Tr} an. Hiernach soll die Größe $\log (\Delta S_{\tau} - 10,3)$ eine lineare Funktion von $(T_M - T_{Tr})$ darstellen. ΔS_{τ} ist die oben definierte Exzeßentropie mit der Einheit $J K^{-1} mol^{-1}$. Je größer ΔS_{τ} wird, desto mehr verkleinert sich der Temperaturbereich, in dem die plastische Phase stabil ist.

Eine zweite Relation stellt einen empirischen Zusammenhang zwischen $(T_M - T_{Tr})$ und den Molekülabbmessungen dar. Bezeichnet man die Durchmesser des Moleküls senkrecht zu den Achsen, um die eine Reorientierung erfolgt, mit d_1 und d_2 , so gilt nach Clark et al.:

$$(T_M - T_{Tr})/K = 367 - 1300 (|d_2 - d_1|)/nm \quad (32)$$

Mit zunehmender Asymmetrie des Moleküls, d.h. wenn $(|d_2 - d_1|)$ ansteigt, verkleinert sich demnach der Temperaturbereich, in dem die plastische Phase stabil ist. Für die Phasenumwandlungsentropie wird die empirische Gleichung

$$\frac{\Delta S_{Tr}}{J K^{-1} mol^{-1}} = \frac{R \ln (N_1/N_2)}{J K^{-1} mol^{-1}} + 10,3 + 71,6 \cdot \exp - \left\{ 0,01968 \left(367 - 1300 \cdot \frac{|d_2 - d_1|}{nm} \right) \right\} \quad (33)$$

angeben.

Tabelle 9 gibt einen Vergleich der berechneten Daten für den Temperaturbereich der plastischen Phase mit den experimentell bestimmten Daten sowie berechnete Werte für die entsprechenden Exzeßentropien.

Tabelle 9: Vergleich der experimentellen Daten für den Temperaturbereich der plastischen Phase mit den aus den Gleichungen (31) und (32) berechneten Daten

Substanz	$ d_2 - d_1 $ /nm	$(T_M - T_{Tr})/K$		$\Delta S_e/J K^{-1} mol^{-1}$
		exp.	ber.	
	Lit.			
Cyclohexan	0,21 (46)	93,5	94	21,7
1,3-Dimethyl- adamantan	0,15 (46)	23	172	
1,3,5-Trimethyl- adamantan	0,15 (46)	20,3	172	
Adamantan	0,02 (69)	334,4	341	10,4

Aus Gleichung (31) erhält man für den Ausdruck $R \ln (N_1/N_2)$ bei Cyclohexan $R \ln 5,7$ und bei Adamantan $R \ln 2$.

Voraussagen über den Temperaturbereich der plastischen Phase lassen sich hiernach nur für Cyclohexan sowie Adamantan machen, bei denen die plastische Phase kubisch flächenzentriert ist. Beim 1,3-Dimethyladamantan und 1,3,5-Trimethyladamantan hingegen versagt die Gleichung (32). Ein Grund hierfür könnte sein, das die plastischen

Phasen dieser beiden Substanzen möglicherweise nicht kubisch flächenzentriert sind.

Auffallend ist die relativ kleine Umwandlungsentropie von $3,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \approx 0,5 \text{ R}$ für 1,3-Dimethyladamantan beim Übergang von der plastischen Phase s_I in die flüssige Phase. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß das Molekül und die Methylgruppen bereits in der Phase s_I Rotationsbewegungen ausführen, die eventuell zu einer Gitteraufweitung beitragen. Der Zusammenbruch der positionellen Fernordnung erfolgt dann nur noch mit einer kleinen Schmelzentropie. Der recht große Wert der Fest-Fest Umwandlungsentropie von $34,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ gegenüber dem analogen Wert für Adamantan von $16,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ spricht dafür, daß eventuell eine freiere Rotation der Methylgruppen in der plastischen Phase s_I gegenüber der festen Phase s_{II} besteht. Allein aus kalorimetrischen Daten kann allerdings keine Aussage über die Rotation der Methylgruppen gemacht werden. Der Entropieunterschied zwischen dem starren Zustand und der freien internen Rotation einer Methylgruppe beträgt nach (73, 74) etwa $6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Kernresonanzmessungen an 1,3-Dimethyladamantan könnten Aufschluß über eventuelle Rotationsbewegungen der Methylgruppen bezüglich der Phasen s_{II} und s_I geben.

Der etwas kleinere Wert von $33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für die Fest-Fest Umwandlungsentropie von 1,3,5-Trimethyladamantan im Vergleich zu 1,3-Dimethyladamantan könnte unter

Umständen darauf hinweisen, daß für das Molekül auf Grund der drei Methylgruppen eine stärker gehinderte Rotation besteht. Nicht zu erklären sind in diesem Zusammenhang Messungen von Clark et al. (46) an 1,3,5,7-Tetramethyladamantan, bei der die Autoren für die Fest-Fest Umwandlungsentropie nur einen Wert von $1,25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ finden, während die Schmelzumwandlung mit einer Entropieänderung von $29,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ verknüpft ist.

Hohe Drücke führen bei den substituierten Adamantanen zu einer Abnahme der Entropieänderung beim Phasenübergang $s_{\text{III}} \rightarrow s_{\text{I}}$ von über 20% im Druckbereich von 1 bis 1100 bar. Diese Abnahme kann unter anderem dadurch erklärt werden, daß die Energiebarriere gegen eine Umorientierung der Moleküle mit steigendem Druck größer wird. Gleichzeitig wird aber auch die Energiebarriere gegen eine Translation auf einen Zwischengitterplatz ansteigen. Der Parameter γ in der Pople-Karasz Theorie dürfte also für die beiden Adamantane wenig vom Druck abhängen oder sogar im wesentlichen druckunabhängig sein. Eine Bestätigung dieser Annahme könnte darin gesehen werden, daß der Temperaturbereich der plastischen Phase in Abhängigkeit vom Druck nahezu konstant ist.

5.5 Korrelation zwischen ΔS bzw. ΔH und ΔV

Der gesamte Entropiegewinn bei den Phasenübergängen eines plastischen Kristalls läßt sich als Summe der Einzelentropien darstellen:

$$\Delta S_{M,Tr} = \Delta S_M + \Delta S_{Tr} (1) + \Delta S_{Tr} (2) + \dots, \quad (34)$$

wobei ΔS_M die Schmelzentropie und ΔS_{Tr} eine Fest-Fest Umwandlungsentropie bezeichnet. Die Abschätzung von ΔS_{Tr} auf Grund der Molekül und Kristallsymmetrie führt häufig nicht zu einer Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert. Der Unterschied zwischen dem theoretischen und experimentellen Wert erklärt sich zum Teil dadurch, daß der Phasenübergang im allgemeinen mit einer Änderung der Kristallstruktur und mit einer Volumenänderung verbunden ist.

ΔS_M bzw. ΔS_{Tr} läßt sich daher phänomenologisch in zwei Komponenten aufspalten (75):

$$\text{z. B.} \quad \Delta S_M = \Delta S_{pos} + \Delta S_{conf} \quad (35)$$

ΔS_{pos} bezeichnet die Entropieänderung auf Grund der Volumenausdehnung und ΔS_{conf} die Entropieänderung bei konstantem Volumen. Für ΔS_{pos} gilt der Zusammenhang:

$$\Delta S_{pos} = (\partial S / \partial V)_T \Delta V_M = (\alpha / \kappa) \Delta V_M \quad (36)$$

mit $\alpha = (1/V) (\partial V / \partial T)_p$ als thermischen Ausdehnungskoeffizienten und $\kappa = - (1/V) (\partial V / \partial p)_T$ als isotherme Kompressibilität, ΔV_M bezeichnet die Volumenänderung beim Schmelzvorgang. Gleichung (36) gilt nur unter der Voraussetzung, daß in der Umgebung der Schmelztemperatur das Verhältnis von Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität in der flüssigen und festen Phase annähernd gleich ist, d.h. $(\alpha/\kappa)_l \approx (\alpha/\kappa)_s$ bei der Schmelztemperatur. Mit α - und κ -Werten aus (38, 76) ergibt sich nach Gleichung (36) bei der Schmelzumwandlung von Cyclohexan ein Wert von $5,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für den Entropieanteil auf Grund der Volumenausdehnung. Die gesamte Schmelzentropie beträgt $9,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Eine Aufspaltung der Phasenübergangsentropie in einen Konfigurations- und Nicht-Konfigurationsanteil wird auch von anderen Autoren durchgeführt. So gibt Reynolds (77) an, daß etwa 60% der Entropieänderung bei der Fest-Fest Umwandlung des plastischen Kristalls Triethylendiamin (1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan) auf Grund der Volumenausdehnung zurückzuführen ist und nur 40% auf den Konfigurationsanteil entfallen. Hoffman und Decker (78) geben an, daß bei den Phasenübergängen der Alkane mit 22 - 30 C-Atomen etwa nur 1/3 der gesamten Umwandlungsentropie auf den Konfigurationsanteil entfallen.

Nach diesen Überlegungen sollte man eine Proportionalität zwischen ΔS und ΔV erwarten, sofern der Volumeneffekt bei

der gesamten Entropieänderung überwiegt. Eine solche Proportionalität findet Spratte (79) auch für einige mesomorphe Phasenumwandlungen flüssiger Kristalle. In Abb. 23 ist die Volumenänderung, der besseren Korrelation wegen, gegen die entsprechende Enthalpieänderung $\Delta H = T \Delta S$ von einigen plastischen und flüssigen Kristallen aufgetragen. Man erhält in der Tat eine Gerade, wenn auch mit einer relativ großen Streuung der Meßpunkte.

In Tabelle 10 ist zusätzlich der Quotient $\Delta V/\Delta H$ angegeben. Dieses Verhältnis hat einen Wert von $(0,0011 \pm 0,0004) \text{ cm}^3 \text{ kJ}^{-1}$ und weist darauf hin, daß Nicht-Konfigurationsanteile einen wesentlichen Beitrag zur gesamten Entropieänderung liefern.

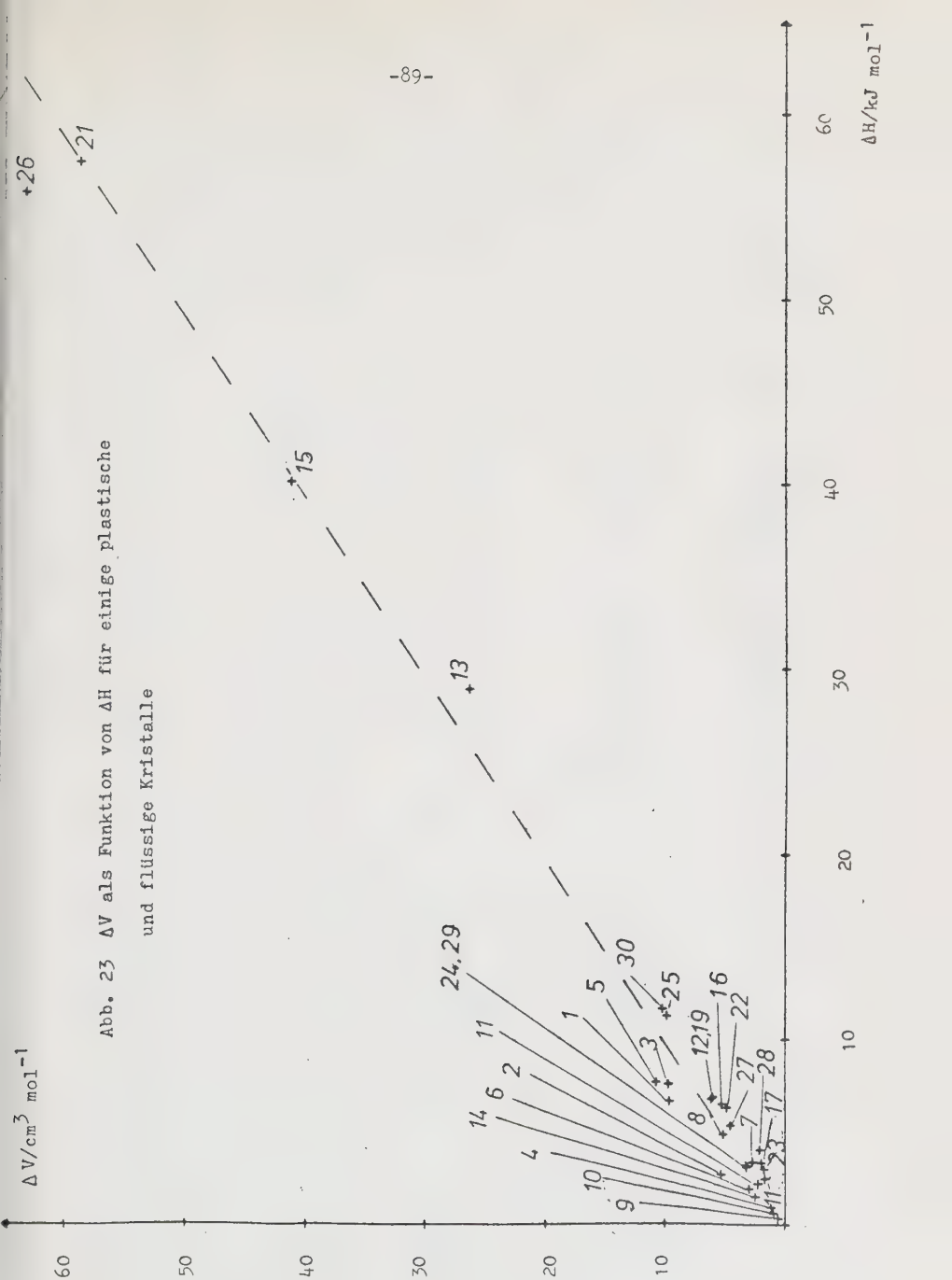


Tabelle 10: Thermodynamische Daten einiger plastischer und flüssiger Kristalle bei 1'bar

Substanz	Nr.	Übergang	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta V/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\left(\frac{\Delta V}{\Delta H}\right)/\text{cm}^3 \text{ kJ}^{-1}$
Cyclohexan	1	$s_{II} \rightarrow s_I$	6,72	9,7	0,0014
	2	$s_I \rightarrow l$	2,63	5,3 (45)	0,0020
1,3-Di-	3	$s_{II} \rightarrow s_I$	7,65	9,8	0,0013
methyl-	4	$s_I \rightarrow l$	0,94	1,2	0,0013
adamantan					
1,3,5-Tri-	5	$s_{II} \rightarrow s_I$	7,75	10,8	0,0014
methyl-	6	$s_I \rightarrow l$	1,92	3,0	0,0016
adamantan					
Adamantan	7	$s_{II} \rightarrow s_I$	3,38	2,7	0,0008
Cyclo-	8	$s_{III} \rightarrow s_{II}$	4,87	5,2	0,0011
pentan	9	$s_{II} \rightarrow s_I$	0,35	0,6 (45)	0,0017
	10	$s_I \rightarrow l$	0,61	1,0	0,0016
BOBPD ⁺)	11	$s_I \rightarrow s_{II}$	2,5	1,7	0,0007
(80)	12	$s_{II} \rightarrow s_{III}$	6,8	6,2	0,0009
	13	$s_{III} \rightarrow n$	28,9	26,4	0,0009
	14	$n \rightarrow l$	1,5	2,5	0,0017
DDOEPD ⁺⁺)	15	$s_I \rightarrow smG$	40,1	41,1	0,0010
(80)	16	$smG \rightarrow smJ$	6,5	5,3	0,0008
	17	$smJ \rightarrow smF$	3,3	2,0	0,0006
	18	$smF \rightarrow smC$	2,2	2,3	0,0010
	19	$smC \rightarrow n$	6,9	6,0	0,0009
	20	$n \rightarrow l$	2,2	2,3	0,0010

Fortsetzung Tabelle 10

Substanz	Nr.	Übergang	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta V/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$\left(\frac{\Delta V}{\Delta H}\right)/\text{cm}^3 \text{ kJ}^{-1}$
TRIDOBPD +++) (81)	21	$s_I \rightarrow \text{smG}$	57,3	58,4	0,0010
	22	$\text{smG} \rightarrow \text{smJ}$	6,3	4,9	0,0008
	23	$\text{smJ} \rightarrow \text{smF}$	3,0	1,8	0,0006
	24	$\text{smF} \rightarrow \text{smC}$	3,1	3,2	0,0010
	25	$\text{smC} \rightarrow 1$	11,3	9,9	0,0009
TETDOBDP ++++) (81)	26	$s_I \rightarrow \text{smG}$	55,7	62,9	0,0011
	27	$\text{smG} \rightarrow \text{smJ}$	5,3	4,6	0,0009
	28	$\text{smJ} \rightarrow \text{smF}$	4,0	2,1	0,0005
	29	$\text{smF} \rightarrow \text{smC}$	3,2	3,3	0,0010
	30	$\text{smC} \rightarrow 1$	11,7	10,3	0,0009

+) Bis-(4,4'-n-Butoxybenzyliden)-1,4-Phenylendiamin

++) Bis-(4,4'-n-Dodecoxybenzyliden)-1,4-Phenylendiamin

+++ Bis-(4,4'-n-Tridecoxybenzyliden)-1,4-Phenylendiamin

++++) Bis-(4,4'-n-Tetradecoxybenzyliden)-1,4-Phenylendiamin

smC, smF, smG, smJ - smektische Phasen

n - nematische Phase

Anhang

Tabelle A 1: Chemische Zusammensetzung der Stähle (in %)

	Inconel 718	Amagnit 3974
Ni	50 - 55	15,5
Cr	17 - 21	23,5
Nb	4,75 - 5,50	0,12
Mo	2,80 - 3,30	2,7
Ti	0,65 - 1,15	-
Al	0,20 - 0,80	-
Fe	11,1 - 22,5	50,8
C	0,08	< 0,03
Si	0,35	0,3
P	0,015	< 0,04
S	0,015	0,025
B	0,006	-
Cu	0,30	-
Co	1,00	-
Mn	0,35	6,5
N	-	0,43

Tabelle A 2: Physikalische Eigenschaften der Stähle

	Einheit	Inconel 718	Amagnit 3974
Dichte	g cm^{-3}	8,221	7,90
spezifische Wärme	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,435 (294 K)	0,42 (298 K)
spezifischer elektrischer Widerstand	$\Omega \text{ mm}^2 \text{ m}^{-1}$	0,829	0,83
Wärmeleit- fähigkeit	$\text{J cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,114	0,15
Wärmeaus- dehnung	m/m K^{-1}	$1,29 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$

Tabelle A 3: Festigkeitseigenschaften der Stähle

Temperatur/K	Fließgrenze		Zugfestigkeit	
	$10^{-2} \cdot \sigma_{0,2} / \text{N mm}^{-2}$		$10^{-2} \cdot \sigma_B / \text{N mm}^{-2}$	
	Inconel	Amagnit	Inconel	Amagnit
	718	3974	718	3974
20	13,4		16,4	
77	12,9	10,0	15,8	16,0
194	12,0		13,7	
298	11,4	7,6	12,9	11,0
473		5,0		9,0
922	8,6		9,7	

Fließgrenze $\sigma_{0,2}$ (DIN 1602) :

Man bezeichnet denjenigen Punkt als Fließgrenze $\sigma_{0,2}$, bei welchem die Dehnung einen bleibenden Wert von 0,2% der ursprünglichen Meßlänge erreicht.

Zugfestigkeit σ_B :

Unter Zugfestigkeit versteht man diejenige Spannung (auf den Ausgangsquerschnitt bezogen), bei der Bruch auftritt.

Verzeichnis der Lieferfirmen

- L 1 Thyssen Edelstahlwerke AG, Witten
- L 2 R. Zapp KG, Düsseldorf
- L 3 Aminco, Maryland, USA
- L 4 Heise Bourdon Tube, Newton, Connecticut, USA
- L 5 Burster, Gernsbach
- L 6 Linseis Meßgeräte GmbH, Selb
- L 7 HIP High Pressure Equipment, Erie, Pennsylvania, USA
- L 8 Meßgerätewerk Lauda, Lauda
- L 9 Karlsruher Glastechnisches Werk, Karlsruhe
- L 10 Stegmeier, Fridingen
- L 11 Heraeus GmbH, Hanau
- L 12 Türk und Hillinger KG, Tuttlingen
- L 13 Bostik GmbH, Oberursel
- L 14 Lingner und Fischer GmbH, Bühl
- L 15 Tektronix, Oregon, USA
- L 16 Perkin-Elmer, Norwalk, Connecticut, USA
- L 17 Merck AG, Darmstadt
- L 18 Ega-Chemie, Steinbuch

Verzeichnis der Tabellen

Seite

1	Umwandlungstemperaturen	31
2	Umwandlungsenthalpien	33
3	Phasenumwandlungstemperaturen T und -enthalpien ΔH von Cyclohexan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	49
4	Phasenumwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV von Cyclohexan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	52
5	Phasenumwandlungstemperaturen T und -enthalpien ΔH von 1,3-Dimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	57
6	Phasenumwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV von 1,3-Dimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	60
7	Phasenumwandlungstemperaturen T und -enthalpien ΔH von 1,3,5-Trimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	63
8	Phasenumwandlungsentropien ΔS und -volumina ΔV von 1,3,5-Trimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	66
9	Vergleich der experimentellen Daten für den Temperaturbereich der plastischen Phase mit den aus den Gleichungen (31) und (32) berechneten Daten	83
10	Thermodynamische Daten einiger plastischer und flüssiger Kristalle bei 1 bar	90

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
1 Schema der Halterkonstruktion	8
2 Prinzip des Differentialkalorimeters	9
3 Blockdiagramm des Kalorimetersystems	13
4 Meßautoklav	15
5 Temperiermantel	18
6 Dampfblasenpumpe	19
7 Hochdruck-DSC-Meßkopf	23
8 Kupplungsteil für die Dichtung der elektrischen Durchführungen	26
9 Schmelztemperatur des Quecksilbers als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurve	30
10 Meßzellen für die Hochdruckuntersuchungen	37
11 DSC-Peaks von Cyclohexan und Quecksilber	39
12 Bestimmung der Teilflächen eines DSC-Peaks	41
13 DSC-Peaks von Cyclohexan bei verschiedenen Drücken	45
14 Phasendiagramm von Cyclohexan	46
15 Umwandlungsenthalpien von Cyclohexan und Quecksilber als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	50
16 Phasenumwandlungsentropien und -volumina von Cyclohexan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	53
17 Phasendiagramm von 1,3-Dimethyladamantan sowie Umwandlungsenthalpien als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	58
18 Phasenumwandlungsentropien und -volumina von 1,3-Dimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	61

	Seite
19 Phasendiagramm von 1,3,5-Trimethyladamantan sowie Umwandlungsenthalpien als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	64
20 Phasenumwandlungsentropien und -volumina von 1,3,5-Trimethyladamantan als Funktion des Druckes entlang der Koexistenzkurven	67
21 $\Delta H = f(p)$ von Cyclohexan entlang der Koexistenzkurven	72
22 $\Delta V = f(p)$ von Cyclohexan entlang der Koexistenzkurven	73
23 ΔV als Funktion von ΔH für einige plastische und flüssige Kristalle	89

Literaturverzeichnis

- (1) J. Timmermans; J. Phys. Chem. Solids 18, 1 (1961)
- (2) S. S. Chang, E. F. Westrum, Jr.; J. Phys. Chem. 64, 1547 (1960)
- (3) G. W. Gray, P. A. Winsor, "Liquid Crystals and Plastic Crystals", New York, London, Sydney, Toronto, J. Wiley and Sons 1974
- (4) N. G. Parsonage, L. A. K. Staveley, "Disorder in Crystals", Oxford University Press 1978
- (5) G. P. Johari, R. K. Chan; J. Can. Chem. Education 10, 8 (1975)
- (6) A. Heintz, R. N. Lichtenthaler; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 853 (1979)
- (7) B. van Eynsbergen, J. J. M. Beenacker; Physica 39, 499 (1968)
- (8) K. Bier, G. Ernst, G. Maurer; J. Chem. Thermodynamics 6, 1027 (1974)
- (9) K. Bier, G. Ernst, J. Kunze, G. Maurer; J. Chem. Thermodynamics 6, 1034 (1974)
- (10) E. B. Amitin, Yu. A. Kovalevskaya, E. G. Lebedeva, I. E. Paukov; High Temperatures-High Pressures 7, 269 (1975)
- (11) F. Bremer, J. Nölting; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 12 (1976)
- (12) R. B. Kasper, J. R. Holloway, A. Navrotsky; J. Chem. Thermodynamics 11, 13 (1979)

- (13) P. Pruzan, L. T. Minassian; Rev. Sci. Instrum. 47, 66 (1976)
- (14) L. N. Dzhavadov; High Temperatures-High Pressures 2, 49 (1975)
- (15) W. Spratte, Dissertation, Bochum 1978
- (16) A. Würflinger, Dissertation, Bochum 1972
- (17) M. Kamphausen, G. M. Schneider; Thermochimica Acta 22, 371 (1978)
- (18) M. Kamphausen; Rev. Sci. Instrum. 46, 668 (1975)
- (19) M. Kamphausen, Dissertation, Bochum 1976
- (20) R. Sandrock, M. Kamphausen, G. M. Schneider; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 45, 257 (1978)
- (21) J. Herrmann, R. Sandrock, W. Spratte, G. M. Schneider; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 56, 183 (1980)
- (22) Analysentechnische Berichte, Bodenseewerk Perkin-Elmer Heft 35 (1974)
- (23) W. Kunze; Chemie-Technik 2, 321 (1976)
- (24) H. Buchter, "Apparate und Armaturen der chemischen Hochdrucktechnik", Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag 1967
- (25) E. Klapp, "Festigkeit im Apparate- und Anlagenbau", Werner-Verlag 1970
- (26) I. Szabo, "Höhere Technische Mechanik", Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag 1972
- (27) E. Koch; Chem. Ing. Tech. 41, 916 (1969)
- (28) G. Leuschner, "Kleines Pumpenhandbuch für Chemie und Technik", Verlag Chemie 1967

- (29) H. Arntz; Rev. Sci. Instrum. 51, 965 (1980)
- (30) D. L. Decker, W. A. Bassett, L. Merrill, H. T. Hall, J. D. Barnett; J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 773 (1972)
- (31) V. S. Bogdanov, Yu. L. Levin, S. S. Sekoyan, Yu. I. Shmin; Nat. Bur. Stand. (U. S.), Spec. Publ. 326, 297 (1971)
- (32) Landolt-Börnstein, "Kalorische Zustandsgrößen", Band II, 4 , Springer-Verlag 1961
- (33) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 36: Gallium; Weinheim-Berlin, Verlag Chemie 1936
- (34) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 34, Teil A: Quecksilber; Weinheim, Verlag Chemie 1960
- (35) H. L. Finke, M. E. Gross, G. Waddington, H. M. Hufmann; J. Amer. Chem. Soc. 76, 333 (1954)
- (36) J. G. Aston, G. J. Szasz, H. L. Fink; J. Amer. Chem. Soc. 65, 1035 (1943)
- (37) J. G. Aston, H. L. Fink, S. C. Schumann; J. Amer. Chem. Soc. 65, 341 (1943)
- (38) A. Weissberger, "Techniques of Chemistry", Vol. II Organic Solvents, Wiley Interscience 1970
- (39) P. W. Bridgman; Phys. Rev. 6, 94 (1915)
- (40) Thermal Analysis Newsletter Nr. 5, Perkin-Elmer Corporation, Norwalk Connecticut
- (41) J. L. McNaughton, C. T. Mortimer in H. A. Skinner, Physical Chemistry, Series 2, Vol. 10, "Thermochemistry and Thermodynamics", Butterworths, London-Boston 1975
- (42) Analysentechnische Berichte, Heft 45, Bodenseewerk Perkin-Elmer (1975)

- (43) E. E. Marti; *Thermochimica Acta* 5, 173 (1972)
- (44) E. Osawa, Z. Majerski, Pvon R. Schleyer; *J. Org. Chem.* 36, 205 (1971)
- (45) A. Würflinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79, 1195 (1975)
- (46) T. Clark, T. Mc. O. Knox, H. Mackle, M. A. McKervey; *J. C. S. Faraday Trans. I*, 73, 1224 (1977)
- (47) J. Schulz, Dissertation, Rostock 1970
- (48) R. Kahn, R. Fourme; *J. Chim. Physique* 63, 27 (1966)
- (49) R. Kahn, R. Fourme, D. André, M. Renaud; *Acta Cryst. B* 29, 131 (1972)
- (50) J. P. Dumas, P. Xans, H. Saint-Guiron; *Journ. Calorim. Anal. Therm.* 9A, B10 (1978)
- (51) H. Arntz, G. M. Schneider; *Faraday Discussion* 69 (1980)
- (52) D. S. Webster, M. J. R. Hoch; *J. Phys. Chem. Solids* 32, 2663 (1971)
- (53) K. D. Wisotzki, Diplomarbeit, Bochum 1980
- (54) P. Andersson; *J. Phys. Chem. Solids* 39, 65 (1978)
- (55) R. Landau, Dissertation, Bochum 1980
- (56) J. A. Pople, F. E. Karasz; *J. Phys. Chem. Solids* 18, 28 (1961)
- (57) F. E. Karasz, J. A. Pople; *J. Phys. Chem. Solids* 20, 294 (1961)
- (58) J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire; *Proc. Roy. Soc. A* 169, 464 (1939)
- (59) G. H. Findenegg in: F. Kohler: *Sommerschule, Physik des flüssigen Zustands*, St. Georgen (Kärnten), Band II, 1972
- (60) F. Kohler, "The Liquid State", Verlag Chemie 1972

- (61) A. Würflinger in: F. Kohler: Sommerschule, "Physik des flüssigen Zustands", St. Georgen (Kärnten) Bd. I, 1977
- (62) W. Dietz; Kunststoffe 66, 161 (1976)
- (63) K. G. Liphard, A. Jost, G. M. Schneider; J. Phys. Chem. 81, 547 (1977)
- (64) L. M. Amzel, L. N. Becka; J. Phys. Chem. Solids 20, 521 (1969)
- (65) W. Hemminger, G. Höhne, "Grundlagen der Kalorimetrie", Weinheim-New York, Verlag Chemie 1979
- (66) Y. A. Satay, A. Ron; Chem. Phys. Letters 25, 384 (1974)
- (67) G. B. Guthrie, J. P. McCullough; J. Phys. Chem. Solids 18, 53 (1961)
- (68) D. M. Newns, L. A. K. Staveley; Chem. Rev. 66, 267 (1966)
- (69) T. Clark, H. Mackle, M. A. McKervey, J. J. Rooney; J. C. S. Faraday Trans. I 70, 1279 (1974)
- (70) C. E. Nordman, D. L. Schmitkons; Acta Cryst. 18, 764 (1965)
- (71) E. F. Westrum, Jr., J. P. McCullough in D. Fox, M. M. Labes, A. Weissgerber, "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", Vol. I, Wiley Interscience (1963)
- (72) S. S. Chang, E. F. Westrum, Jr.; J. Phys. Chem. 64, 1547 (1960)
- (73) J. C. M. Li; J. Am. Chem. Soc. 78, 1081 (1956)
- (74) K. S. Pitzer, J. L. Hollenberg; J. Am. Chem. Soc. 75, 2219 (1953)
- (75) A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses", Wiley&Sons, New York-London Sydney 1968
- (76) "Handbook of Chemistry and Physics", 54th edition CRC Press 1973

- (77) P. A. Reynolds; Mol. Phys. 28, 633 (1974)
- (78) J. D. Hoffman, B. F. Decker; J. Phys. Chem. 57, 520 (1953)
- (79) W. Spratte, G. M. Schneider; Ber. Bunsenges. Phys.
Chem. 80, 886 (1976)
- (80) J. Herrmann, Diplomarbeit, Bochum 1978
- (81) J. Quednau, Diplomarbeit, Bochum 1980

Herrn Prof. Dr. G. M. Schneider danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit sowie für viele Anregungen und Hinweise, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. G. Findenegg gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Klärner und Herrn Wette, Institut für Organische Chemie, danke ich für die Synthese des 1,3,5-Trimethyladamantans und für die Aufnahme des Kernresonanzspektrums. Herrn Breuckmann, Institut für Organische Chemie, gilt mein Dank für die Hilfe bei der Durchführung der präparativen Gaschromatographie sowie für die gaschromatographische Reinheitskontrolle einiger Meßsubstanzen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei allen Angehörigen des Institutes und der Zentralen Werkstätten, die zum Zustandekommen der Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Horst Arntz

13. 5. 1948	in Essen geboren Vater: Theodor Arntz Mutter: Martha Arntz, geb. Choinka
1954 - 1958	Besuch der Grundschule in Essen
1958 - 1967	Besuch des Carl-Humann-Gymnasiums in Essen
5. 7. 1967	Abitur
1. 10. 1967 - 31. 3. 1969	Ableistung des Grundwehrdienstes bei der Bundeswehr
1. 5. 1969 - 30. 9. 1969	praktische Tätigkeit beim Postamt Essen
WS 1969/70	Beginn des Physikstudiums an der Ruhr-Universität Bochum
5. 10. 1971	Diplom-Vorprüfung
19. 2. 1976	Diplom-Hauptprüfung
ab April 1976	Doktorarbeit
1. 10. 1976 - 30. 9. 1978	Wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
ab 1. 10. 1978	Wiss. Assistent (m.d.V.b.) am Lehr- stuhl für Physikalische Chemie II

